



CHISA

Chemické strojnictví

Химическое машиностроение

Chemical Equipment Design

Chemie Apparatebau

6. 9. 1962

Předběžné neopravené vydání

Предварительный выпуск

Uncorrected preprint

Unkorrigierte Voraugabe



BRNO - ČSSR

ÚSPORNÉ OCELI PRO VINUTÉ VYSOKOTLAKÉ NÁDOBY

Doc. Ing. O. Pejšoch, C.Sc.
 Vysoká škola báňská, hutnická fakulta
 Ostrava, ČSSR

Pro úspěšnou výrobu vinutých vysokotlakých těles a dosažení jejich vysoké provozní bezpečnosti, je nutno použít vhodné oceli, odpovídající provozním podmínkám těchto těles. Metalurgické otázky výroby základních materiálů - jádrových trub a tvarových navíjecích pásků - jsou stejně významné jako konstrukční řešení vinutých nádob a technologie jejich vlastní výroby.

Hlavní metalurgické otázky výroby
 vinutých vysokotlakých nádob

Vinuté vysokotlaké nádoby, jejichž výroba v ČSSR byla úspěšně zavedena v Královopolské strojárně n. p. Brno, jsou vyráběny ovinováním tvarového pásku na základní jádrovou trubku za tepla /1, 2, 3, /.

Pro tuto výrobu byly řešeny následující hlavní metalurgické otázky: materiál pro jádrové trubky a navíjecí pásky, technologie válcování plechů pro jádrové trubky, technologie válcování tvarových navíjecích pásků a metalurgické otázky tepelného postupu při jejich vinutí na těleso. Řešením těchto otázek se zabýval ve spolupráci s Královopolskou strojárnou Výzkumný ústav a hutní provozy Vítkovických železáren KG n.p. / 3,4/. Podle provozních podmínek byly materiály a jejich výroba pro vinutá tělesa rozděleny do dvou skupin: pro práci za studena a za tepla.

Pro vinutá tělesa, pracující za studena, do teploty stěny 200° C, bylo možno pro výrobu jádrových trub použít běžné kotlové plechy z oceli dle ČSN. Rovněž pro dosažení požadovaných mechanických vlastností navíjecích pásků dostačují československé normované konstrukční oceli. Pro tato vinutá tělesa byla pro navíjecí pásky zvolena konstrukční MnSi ocel o pevnosti v tahu 52 až 64 kg/mm². Hlavní metalurgickou otázkou výroby výchozího materiálu pro vinutá tělesa bylo vypracování kalibrace válců a vyvinutí technologie válcování profilových navíjecích pásků v požadovaných tolerancích, které by vyhovovaly danému výrobnímu způsobu vysokotlakých nádob.

Pro vinutá vysokotlaká tělesa, pracující za tepla do teplot 380°C , bylo předním problémem provedení základního vývoje ocelí, neboť tato tělesa musí odolávat při uvedené teplotě a tlaku 325 - 1000 atp vlivům vodíku.

Pro jádrové trubky bylo nutno provést jak vývoj vhodné oceli, tak vývoj její výrobní technologie, válcování plechů a jejich tepelného zpracování. Při tom bylo současně přihlíženo k úspoře deficitních legujících prvků.

Pro navíjecí pásky byly základními požadavky na materiál zaručená svařitelnost, pevnost cca 60 - 70 kg/mm², zaručená mez pružnosti při vyšších teplotách $\sigma_{0.2}$ při 350°C min. 32 kg/mm² a tažnost ϵ_5 min. 17 %.

Pro tyto požadavky byl proveden základní vývoj vhodných ocelí a jejich tepelného zpracování, s přihlédnutím k úspoře deficitních legujících prvků a podmínkám navíjení.

Byla vyvinuta technologie výroby úsporných ocelí a technologie válcování tvarových navíjecích pásek.

Z technologie vlastní výroby vinutých těles byly pak jako hlavní metalurgické otázky sledovány svařitelnost pásek a optimální tepelný postup navíjení pro dosažení rovnoměrných mechanických vlastností pásku ve stěně tělesa. Splněn byl i požadavek dosažení vysokých pevnostních hodnot pásku po jeho navinutí na těleso za tepla a intenzivním ochlazením, stejně tak jako dosažení dobrých plastických vlastností, zaručujících vysokou provozní bezpečnost vinutého tělesa.

V ý v o j o c e l í p r o j á d r o v é t r u b k y a n a v í j e c í p á s k y v i n u t ý c h t ě l e s , p r a c u j í c í c h z a t e p l a

Pro jádrové trubky i navíjecí pásky byly laboratorně i provozně vyvíjeny vždy dvě alternativní oceli. Jedna ocel byla pro úsporu molybdenu legována CrV a druhá byla porovnávací CrMo.

Přehled dosažených hodnot mechanických vlastností u tepelně zpracovaných zkušebních tyčí z pokusných taveb pro jádrové trubky, jejichž chemické složení u oceli CrV odpovídá oceli N 1 K a u oceli CrMo odpovídá oceli 16 CrMo 93 /6/, je uveden v tabulce 1. Přehled dosažených hodnot ocelí pro navíjecí pásky je uveden v tabulce 2.

U ocelí pro jádrové trubky byly dosaženy jen málo rozdílné výsledky. To potvrdily i výsledky ze zkušebních plechů, takže se ukázalo hospodárnější použití úsporné CrV oceli. Její svařitelnost je plně vyhovující.

Naproti tomu u ocelí pro navíjecí pásky se projevily značné rozdíly. Ocel CrMo, odpovídající oceli EC Mo 80 /6/, poskytla ve srovnání s ocelí CrV o obdobném chemickém složení při náhradě molybdenu vanadem vysoké hodnoty pevnostních vlastností, které vyplývají z její větší prokalitelnosti. Potvrdily to jak Jaminého zkoušky prokalitelnosti, tak mikrostruktura těchto ocelí.

U oceli CrMo je po ochlazení na vzduchu z austenitizační teploty 900°C již perlit v troostitické formě vedle výskytu bainitu, zatímco mikrostruktura oceli CrV je ještě feriticko-perlitická. Tažnost oceli CrMo vyhovuje stanovenému požadavku, je však u hranice požadované směrné hodnoty.

Ocel CrV má ve stavu normalizačně žíhaném při vyhovujících hodnotách vyšší hodnoty plastických vlastností. Příčinou nižší prokalitelnosti této oceli, ze které vyplývají její mechanické hodnoty, je poměrně značná stabilita karbidu vanadu V_4C_3 při nižších austenitizačních teplotách.

Tabulka 1.

Přehled dosažených hodnot mechanických vlastností u ocelí
pro jadrové trubky

| Mechanické vlastnosti | Požadavky na vývoj ocelí - směrné hodnoty | Dosažení hodnoty u zkušeb- ních tyčí po tepel. zprac. x/ | |
|---|---|---|-----------|
| | | Ocel CrV | Ocel CrMo |
| σ_{Kt} , kg/mm ² | ≥ 30 | 41,8 | 41,9 |
| σ_{Pt} , kg/mm ² | 50 - 65 | 56,0 | 56,0 |
| δ_5 , % | ≧ 17 | 29,1 | 32,0 |
| R_m , kg/cm ² | ≧ 8 | 22,2 | 23,8 |
| σ_{Kt} , kg/mm ² při 350°C | ≧ 20 | 33,5 | 34,0 |
| σ_{Tt} , kg/mm ² při 400°C | inf. 14 | 28,8 | 30,6 |

x/ normalizační žhání: 900°C/1h/vzduch
popouštění : 720°C/4h/vzduch

Tabulka 2.

Přehled dosažených hodnot mechanických vlastností u ocelí
pro navíjecí pásky

| Mechanické vlastnosti | Požadavky na vývoj ocelí - směrné hodnoty | Dosažené hodnoty u zkušeb- ních tyčí po normal. žh. x/ | |
|---|---|---|-----------|
| | | Ocel CrV | Ocel CrMo |
| σ_{Kt} , kg/mm ² | ≧ 40 | 46,5 | 60,8 |
| σ_{Pt} , kg/mm ² | cca 70 | 71,4 | 85,0 |
| δ_5 , % | ≧ 17 | 23,3 | 17,7 |
| σ_{Kt} , kg/mm ² při 350°C | ≧ 32 | 42,3 | 54,2 |
| σ_{Tt} , kg/mm ² při 400°C | ≧ 20 | 28,2 | 35,6 |

Použitím vyšších austenitizačních teplot a větších rychlostí ochlazení se pevnostní vlastnosti zvyšují při vyhovujících hodnotách tažnosti. Potvrdily to navíjecí zkoušky, které jsou pro volbu vhodné oceli rozhodující. Navíjecí pochod je kromě toho při vyšších rychlostech ochlazení pásku rychlejší a tedy výkonnější. Menší prokalitelnost CrV oceli snižuje její citlivost k eventuelním odchyškám od optimálního tepelného postupu při navíjení těles. Poskytuje tedy rovnoměrnější mechanické hodnoty navinutého pásku a tím též větší provozní bezpečnost vinutých těles.

V ý r o b a p l e c h ů p r o j á d r o v é t r u b k y

Vývoj technologie výroby plechů pro jádrové trubky vinutých nádob byl proveden na plechách až do tloušťky 40 mm.

Plech z SM taveb válcují se buď z bram nebo z bramových ingotů podle požadované tloušťky a rozměrů. Válcování plechů z ingotů o váze do 4 tun a plechů z bram se provádí na trati 3,2 duo o průměru válců 1 000 mm. Plechy z ingotů těžších než 4 tuny se válcují na trati 4,5 duo o průměru válců 1250 mm válcovny plechu Vítkovických železáren KG n.p.

Konečné tepelné zpracování CrV plechů menších tlouštěk sestává z normalizačního žíhání a popouštění. Plechy o tloušťce 40 mm poskytují v důsledku pomalejšího ochladnutí po normalizačním žíhání vyhovující hodnoty všech mechanických vlastností již ve stavu normalizačně žíhaném.

Při vyhovujících hodnotách pevnostních vlastností, s dostatečnou rezervou, jsou pro zkrúžování a svařování zvláště příznivé vysoké hodnoty tažnosti a vrubové houževnatosti. Tažnost u těchto větších tlouštěk plechů z CrV oceli, normalizačně žíhaných, je okolo 26 až 28%, vrubová houževnatost v příčném směru okolo 13 až 16 kgm/cm².

V á l c o v á n í t v a r o v ý c h n a v í j e c í c h p á s k ů

Tvarové navíjecí pásy se válcují na střední trati 450 válcovny za tepla Vítkovických železáren KG n.p.

Zvolený výchozí průřez sochorů 80 x 80 mm je válcován nejprve čtyřmi průchody ve stolici všeobecně přípravných válců na přesný rozměr 50 x 50 mm.

Výchozí rozměr 50 x 50 mm pro tvarový pásek je pak válcován sedmi průchody v dalších dvou přípravných trio stolicích a dohotovující duo stolicí na konečný přesný profil tvarového pásu šířky 65 mm a základní tloušťky 6,5 mm.

Zvláštní pozornost je při tom věnována jak materiálu válců a přesnosti vysoustružení kalibrů, tak soustavné rozměrové kontrole při válcování a přesnému dodržování válcovacích teplot.

Pro dosažení požadovaného výkonu tratě bez újmy na přesnosti vývalků, jsou přípravné tvarové i dohotovující válce opatřeny paralelně sedmi kalibry. Odpadá tím nutnost častých výměn válců, které by vedle ztrát ve výrobě narušovaly plynulost a rovnoměrnost ohřevu.

Tvarové pásy jsou válcovány v délkách 45 m a navíjeny na zvlášť upraveném navíjecím zařízení do svitků větších průměrů, aby při odvíjení za studena nebyla překročena mez pružné deformace a nebyla tak porušena přesnost profilu. Doválcovací teploty jsou dodržovány těsně nad teplotou přeměny Ar₃, zaručující dosažení optimální jemnozrné mikrostruktury.

Každý vývalek je označován jak značkou materiálu a číslem tavby,

tak také číslem dohotovujícího kalibru a pořadovým číslem vývalku z tohoto kalibru. Tím je umožněno seřazení pásek podle kladných a záporných rozměrových tolerancí pro navíjení vinutých těles.

T e p e l n ý p o s t u p p ř i n a v í j e n í t ě l e s

Navíjení pásek na těleso se provádí po jejich úpravě na navíjecím stroji, při čemž se pásky v úseku mezi zásobníkovým kotoučem a přítlačnou kladkou průběžně ohřívají elektrickým odporem na teplotu nad A_c . Za přítlačnou kladkou, která pásek plynule zatlačuje buď do drážek jádrové trubky nebo do drážek předchozí navinuté vrstvy, se pásky intenzivně ochlazují tlakým vzduchem nebo vodní mlhou.

Pásky po sobě následujících vrstev jsou vůči sobě vždy o jednu třetinu své šířky přesazeny, jak je patrné z obr. 1, záznamujícího složené vývalky pásek po mírném stlačení.

Způsob a podmínky ochlazování pásek za přítlačnou kladkou musí při tomto způsobu navíjení vyhovovat současně třem základním požadavkům:

- 1) mechanismu vlastního navíjení;
- 2) dosažení vyhovujících mechanických vlastností navíjecího pásku ve stavu po ochlazení, neboť další tepelné zpracování není možné;
- 3) dosažení žádaného přepětí ve stěně tělesa.

Přepětí pásku ve stěně tělesa je určováno teplotním rozdílem mezi teplotou pásku po dosažení samosvorného úhlu opásání při jeho navíjení na těleso a pracovní teplotou stěny tělesa. Poněvadž tento teplotní rozdíl je malý, nemá již rychlost ochlazování pásku po dosažení samosvorného úhlu opásání na jeho mechanické vlastnosti podstatný vliv.

Pro mechanické vlastnosti pásku má rozhodující význam úsek od přítlačné kladky po dosažení samosvorného úhlu opásání. Zde musí být úhlová rychlost navíjení, určující výkon navíjecího zařízení, v souladu s požadavkem na optimální průběh rychlosti chlazení pásku. Na rychlosti chlazení pásku závisí jeho výsledná mikrostruktura a tím i mechanické vlastnosti. Mikrostruktura pásku z úsporné CrV oceli je po navíjení na těleso tvořena směsí bainitu a feritu - viz obr. 2.

Z á v ě r

Průzkum ocelí a výrobního postupu vinutých vysokotlakých nádob, pracujících za tepla, ukázal možnost úspěšného použití úsporných CrV ocelí jak pro jádrové trubky, tak navíjecí pásky.

U jádrových trub se neukázaly podstatné rozdíly v hodnotách mechanických vlastností ocelí CrV a CrMo. U navíjecích pásek, navíjených na těleso z teploty nad A_c , je použití úsporné CrV oceli výhodnější než oceli CrMo. Je však nutné použít vyšší austenitizační teploty pro rozpuštění stabilnějšího karbidu vanadu, aby bylo dosaženo požadovaného zvýšení pevnostních vlastností pásku v navinuté stěně.

Menší prokalitelnost CrV oceli umožníme použití vyšší navíjecí rychlosti a snižuje citlivost mechanických vlastností navinutého pásku k případným odchylkám od optimálního tepelného postupu. Vyšší hodnoty plastických vlastností pásek z CrV oceli mají příznivý vliv na provozní bezpečnost vinutých nádob.

L i t e r a t u r a

1. Schierenbeck J.: Brennstoff-Chemie, 31 (1950), s. 375-381.

2. Class J. , Maier A.F.: Chem.-Ing.-Technik, 24 (1952), s. 184-189.
3. Cimbálik Z.: Sborník referátů mezinárodní konference ministerstva chem. průmyslu, Praha, 1957, s. 301-304.
4. Pejčoch O.: Hutnické listy 17 (1962), s. 1-9
5. Pejčoch O.: Technical Digest 3 (1961), No 11, s. 3-9
6. Kuntscher, Kilger, Biegler: Technische Baustähle, Halle/Saale, 1958.

T I T A N - EIN NEUER WERKSTOFF FÜR DIE CHEMISCHE INDUSTRIE -

Alfred Pollanz
Fried. Krupp Maschinenfabriken
Essen

Ich darf heute Ihre Aufmerksamkeit auf einen neuen Werkstoff lenken, welcher trotz hoher Kosten in den letzten Jahren in zunehmendem Masse in der chemischen Industrie, in Bleichereien, in der Elektrolyse und Galvanotechnik sowie ganz besonders auch auf dem Gebiete der Kunststoffherstellung eingesetzt wurde - es ist dies das Metall TITAN.

Seine hervorragende Stellung unter den Gebrauchsmetallen verdankt es der Kombination günstiger Eigenschaften, wie beispielsweise

hohe Zugfestigkeit,
geringes spezifisches Gewicht,
und eine in vielen Fällen überlegene
Korrosionsbeständigkeit.

Es wurde bereits im Jahre 1791 von W. Gregor als Oxyd entdeckt, konnte aber erst nach vielen Versuchen im Jahre 1925 in metallischer Form dargestellt werden. Den entscheidenden Schritt zu einer brauchbaren Produktionsaufnahme machte aber erst W. Kroll im Jahre 1939, als es ihm gelang, durch Reduktion von Titanoxyd-Erzen, wie Rutil oder Ilmenit, flüssiges Titan-tetrachlorid herzustellen und dieses unter Luftabschluss in reinster Edelgasatmosphäre mit schmelzflüssigem Magnesium zur Reaktion zu bringen. Dabei fällt metallisches Titan an, welches ein schwammförmiges Aussehen hat, so dass man vom Titan-Schwamm spricht. Bild 1 zeigt dieses schwammförmige Metall.

Von etwa dem Jahre 1948 an wurde der Kroll-Prozess grosstechnisch entwickelt und die überwiegende Menge von Titan der Welt - Produktion wird heute danach hergestellt.

Es ist schwierig, aus dem Titan-Schwamm Schmelzblöcke, und von diesen wiederum Bleche, Stangen und Drähte, also Halbzeug her - zustellen, weil das Erschmelzen des Schwammes zum Titanblock unter Hochvakuum erfolgen muss. Titan hat nämlich die Eigenschaft, im erhitzten oder schmelzflüssigen Zustand begierig Gase-insbesondere Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff - aus der umgebenden Luft aufzunehmen, wodurch eine Versprödung des Metalls erfolgt. Wenn man also einen Titan-Schmelzblock herstellen will, müssen vorerst aus dem granulierten Titan-Schwamm unter hohem Druck Stäbe gepresst werden, wie Bild 2 zeigt.

Eine Anzahl dieser Presslinge werden dann in einer Vakuumkammer zu einer Elektrodenstange verschweisst und in einem Hochvakuum - Lichtbogenofen zu einem homogenen Block abgeschmolzen.

Nach diesem Verfahren werden Blöcke von etwa 800 kg Gewicht erzeugt, was unter Berücksichtigung eines spez. Gewichtes von 4,5 g/cm³ dem Volumen eines Stahlblockes von ca. 1,5 t entspricht. Nach dem Entfernen der etwas narbigen Oberfläche, Ultraschallen auf Homogenität, Härteprüfung und Analysenprobe wird der Block zu einer Bramme abgeschmiedet und schliesslich zu Blechen verwalzt bzw. es werden Profile oder Drähte davon hergestellt.

Damit wurde kurz die Herstellung von Titan und seine Verarbeitung zu Halbzeug geschildert und ich kann nun auf die physikalischen Eigenschaften des Titan sowie auf dessen Korrosionsverhalten eingehen.

Bei den Titan-Sorten unterscheidet man zwischen unlegiertem Titan und Titan-Legierungen. Durch verschieden gewählte Gehalte, vornehmlich an Stickstoff und Sauerstoff, wird das unlegierte Titan auf die gewünschten mechanischen Eigenschaften gebracht. Dies ist bis zu Zugfestigkeiten von 75 kg ohne übermässige Beeinträchtigung der Duktilitäts- und Zähigkeitseigenschaften möglich. Will man aber noch höhere Festigkeiten erreichen, dann müssen metallische Legierungselemente hinzukommen. Da aber derartige Legierungen vorerst hauptsächlich im Flugzeugbau verwendet werden, möchte ich mich bei unseren Betrachtungen auf das reine Titan, wie es im chemischen Apparatebau Verwendung findet, beschränken.

Wir unterscheiden bei Reintitan 3 Sorten-RT 12, RT 15 und RT 18.

Die Ziffern 12, 15 und 18 deuten auf die Härte nach Brinell hin, nämlich 120, 150 und 180 kg/mm² im Mittel.

Auf Bild 3 ist die chemische Zusammensetzung der Titansorten zu sehen. Sie unterscheiden sich in der Hauptsache durch den Gehalt an Sauerstoff. Je höher der Sauerstoffgehalt, desto höher ist die Festigkeit.

Das Bild 4 gibt Auskunft über die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Titan. Zugfestigkeit und Streckgrenze sind hier den Werten von rostfreiem Stahl gegenübergestellt. Sie erreichen bei RT 18 die Werte des rostfreien Stahls, wobei noch immer eine ausreichende Dehnung vorhanden ist. Der Elastizitätsmodul beträgt etwa die Hälfte jenes des rostfreien Stahls.

Die Tabelle 5 gibt die für die Titansorten RT 12 und RT 18 typischen Werte für die Zeitbruchfestigkeit und Zeitdehnung an. Sie enthält auch das Verhältnis der Zeitbruchfestigkeit bzw. Zeitdehnung zur Zugfestigkeit bei Raumtemperatur.

Erfahrungsgemäss ist diese Relation bei den 3 unlegierten Titansorten etwa gleich. Daher kann man anhand dieser Werte und unter Berücksichtigung der entsprechenden Zugfestigkeit bei Raumtemperatur auch die zu erwartenden Werte der Zeitbruchfestigkeit und Zeitdehnung für die Sorten RT 15 errechnen.

Die Zugfestigkeit und Streckgrenze bei erhöhten Temperaturen ist für die Konstruktion von Druckbehältern, insbes. für die Bemessung der Wanddicken, ausschlaggebend. Dazu kann gesagt werden, dass Titan unter Berücksichtigung einer entsprechenden Sicherheit gegen Verformung für Temperaturen über 250° C wirtschaftlich nicht mehr eingesetzt werden kann.

Und nun etwas über die Korrosionsbeständigkeit des Titan. Titan weist gegenüber dem Angriff vieler in der chemischen Industrie und in verwandten Gebieten gebräuchlicher Agenzien eine hohe Beständigkeit auf. Es ist in dieser Beziehung in einigen Fällen dem rostfreien Stahl wesentlich überlegen. Die gute Korrosionsbeständigkeit ist hierbei ähnlich wie beim rostfreien Stahl auf die Bildung von Deckschichten, im allgemeinen oxydischer Natur, zurückzuführen. Die Verwendung von Titan ist vorteilhaft gegenüber dem Angriff oxydierender Medien sowie in Agenzien, bei denen der Werkstoff dem Angriff von Chlorionen ausgesetzt ist.

In reduzierenden Medien muss die Einsatzmöglichkeit von Titan nicht nur korrosionschemisch, sondern auch analytisch und technologisch überprüft werden, sofern Festigkeitsbeanspruchungen im Betrieb auftreten. Das gilt ganz besonders beim Wasserstoff im status nascendi.

Die einzelnen Titan-Sorten zeigen kein unterschiedliches Korrosionsverhalten. Auch die Schweissnähte sind im allgemeinen gleich gut beständig wie das Grundmaterial.

Es gibt natürlich Tabellen, in welchen die Beständigkeit des Titan gegenüber verschiedenen Agenzien angeführt ist. Bei solchen Beständigkeitslisten kann es sich aber immer nur um das Verhalten reiner Medien gegenüber Titan handeln, wie es im Laboratorium erprobt wurde. In der Praxis sieht dies meist anders aus. In vielen Fällen wird es sich um Mischsäuren handeln, gegenüber welchen Titan beständig sein soll.

Dazu kommt, dass schon durch geringe Änderungen der Zusammensetzung des Angriffsmittels das Bild über die Beständigkeit völlig geändert werden kann. Gegen Salzsäure ist Titan beispielsweise nur bedingt beständig. Durch geringe Zusätze von oxydierenden Inhibitoren, z. B. von 0,05 % Kupfersulfat zu 5 %iger Salzsäure wird die Beständigkeit von Titan auf das als 200-fache verbessert. Andererseits bewirken bereits geringe Zusätze von Flusssäure zu Chromsäure, wie dies in der Galvano-Technik zuweilen gebräuchlich ist, hohe Abtragungsgeschwindigkeiten, während Titan gegenüber reiner Chromsäure sehr gut beständig ist. Auf Bild 6 wird dies für 30 %ige siedende Schwefelsäure gut veranschaulicht. Man erkennt deutlich die hohe Korrosionsgeschwindigkeit reiner Schwefelsäure und das Absinken derselben, wenn Zufuhr an Oxydationsmittel erfolgt.

Grundsätzlich sollte daher in jedem Falle eine Prüfung der Beständigkeit anhand einer Korrosionsprobe aus Titan unter den jeweiligen Betriebsbedingungen die letzte Entscheidung über dessen Verwendbarkeit herbeiführen.

Das Kavitations- und Erosionsverhalten von Titan ist den meisten herkömmlichen Werkstoffen überlegen.

Die Gefahr des Auftretens von Spannungsrisskorrosion ist sehr gering.

Die Anfälligkeit von Spaltkorrosion ist nur unter erschwerten

Bedingungen gegeben. Man sollte aber Spalte durch konstruktive Massnahmen nach Möglichkeit vermeiden.

Über die Verarbeitung von Titan und seine Anwendung im chemischen Apparatebau kann folgendes gesagt werden. Titan lässt sich in der spanabhebenden Verformung genauso verarbeiten wie rostfreier Stahl. Es ist darauf zu achten, dass beim Drehen oder Schleifen keine zu hohen Temperaturen auftreten.

Beim Kaltverformen verhalten sich die 3 Titan-Sorten verschieden. Während sich RT 12 sehr gut und RT 15 noch gut kaltverformen lässt, setzt naturgemäss RT 18 einer Kaltverformung schon einen erheblichen Widerstand entgegen.

Auf Bild 7 werden kleine Pressteile gezeigt, die unter gleichen Bedingungen kalt gepresst wurden. Man sieht deutlich, dass sich RT 15 gut verformt hat, während bei RT 18 der Kumpelrand durchgebrochen ist. Beim Verpressen von RT 18 ist es daher zweckmässig, bis auf etwa 500° C vorzuwärmen und mit einem vorgewärmten Werkzeug zu arbeiten. Das Vorwärmen soll dabei in einer wasserstofffreien Atmosphäre stattfinden, wozu sich Elektroöfen gut eignen. Der Ofen muss dabei mit Luftüberschuss gefahren werden, damit kein freier Wasserstoff auf das Titan einwirken und dieses verspröden kann. Beim Pressen selbst wird man den Pressstempel etwas länger auf dem Werkzeug stehen lassen, damit die Neigung des Titans zum Kriechen ausgenutzt wird und man gut ausgepresste Werkstücke erhält. Stark verformte Werkstücke werden zweckmässig bei etwa 500 - 540° C spannungsfrei geglüht.

Nach einer Warmbehandlung sind die dabei entstandenen Anlauffarben zu beseitigen, am besten durch Beizen. Die Beizlösung soll mind. 20 % Salpetersäure, 1 - 3 % Flusssäure und als Rest Wasser enthalten. Die Badtemperatur soll 15 - 60° C sein. Starke Zunderschichten werden vorher mechanisch gebrochen, beispielsweise durch Bürsten beseitigt.

Die Herstellung von Formgussteilen aus Titan befindet sich noch im Entwicklungsstadium. In Amerika wurden Armaturenteile und Pumpengehäuse in einem Raum abgegossen, welcher vollständig mit Argongas gefüllt war. Das Personal musste dabei mit Schutzanzügen und Sauerstoffmasken arbeiten. In den meisten Fällen werden aber heute Armaturen und Pumpenteile nicht gegossen, sondern geschweisst.

Über das Schweißen von Titan soll daher wegen seiner Wichtigkeit noch etwas ausführlicher gesprochen werden.

Es ist bekannt, dass Titan in erhitztem, besonders aber in schmelzflüssigem Zustand aus der Umgebung begierig Sauerstoff und Stickstoff aufnimmt und dass diese beiden Bestandteile der Luft auch schon in ganz geringen Mengen im Titan eine erhebliche Aufhärtung und Versprödung hervorrufen. Die Duktilität des Titans wird also wesentlich herabgesetzt. Aus diesem Grunde ist es notwendig, auch die geringsten Mengen Luft von der Schweissstelle fernzuhalten. Hierzu gibt es verschiedene Möglichkeiten.

Man kann z. B., wie Bild 8 zeigt, das Werkstück in einer vorevakuieren und anschliessend mit Argongas gefüllten Kammer schweissen, wobei über eine Plexiglashaube der Schweissvorgang beobachtet werden kann. In diese Kammer können von aussen röhrenförmige, bewegliche Armstücke eingeführt werden, an deren Enden Gummihandschuhe vorgesehen sind, so dass der Schweisser von aussen die in der Kammer befindliche Schweisspistole und den Zusatzdraht entsprechend handhaben kann.

Dieses Verfahren kann bei grösseren Werkstücken und ganz besonders bei schwierigeren Schweissformen nicht mehr angewandt werden. Unter solchen Bedingungen hat sich das bekannte Argonarc-Schweissverfahren als geeignet erwiesen; nur sind für die Erhaltung eines einwandfreien Schutzgas-Schleiers noch einige zusätzliche Vorkehrungen notwendig. Vorerst ist hierfür nur Argongas höchster Reinheit zu verwenden. Hierbei ist nicht nur der Argongehalt massgebend, sondern es muss darüber hinaus ein Minimum an Feuchtigkeit gewährleistet sein.

Wesentlich ist, dass bei Titan der Schutzgas-Schleier nicht nur von oben durch das aus der Pistole ausströmende Argongas über die Schweissstelle ausgebreitet, sondern, dass auch auf die unten liegende Wurzel-seite der Naht durch geeignete Massnahmen so reichlich Argongas herangeführt wird, dass kein Luftzutritt stattfinden kann. Bei Rohren bis zu etwa 80 mm \varnothing kann man dies wirtschaftlich noch durch Ausfüllen des Rohrinneeren mit Argongas erreichen.

Bei grösseren Rohrdurchmessern oder bei Kumpelteilen mit den verschiedensten Radien eignen sich besonders konstruierte Kammern, die mittels Gummirändern an die Nahtunterseite angepresst und mit Argon-schutzgas gefüllt werden.

Beim Schweissen von Titan ist darauf zu achten, dass nicht durch irgendeinen Umstand die Argonzufuhr unterbrochen oder die Argon-schutzhülle an der Schweissstelle, beispielsweise durch einen Luftzug,

fortgeblasen wird.

Man hat sich, besonders bei komplizierten Schweissnähten, angewöhnt, einen zweiten Mann zum Schweisser zu stellen, der die Aufgabe hat, auf die einwandfreie Gaszufuhr zu achten und mit einem sogenannten Nachführer auf jene Stellen noch Schutzgas aufzublasen, die noch über 300° C heiss sind, aber aus der Schutzgashülle der Schweisspistole bereits heraustreten.

Hier Bild 9 mit dem Schweisser und seinem Nachführer beim Schweissen eines Rohres.

Wenn durch irgendeinen Umstand Luft an die heisse Schweissstelle herantritt, entstehen Anlauffarben vom tiefen violett-blau über braun-gold bis grau-weiss.

Bei den blauen bis violetten Verfärbungen handelt es sich um Anlauffarben, wie sie bei jeder Warmbehandlung auftreten. Sie sind auf die Oberfläche beschränkt und haben keine Beeinträchtigung des Werkstoffes zur Folge. Sie können auch durch leichtes Bürsten und durch Beizen entfernt werden. Die Farben grau bis weiss zeigen an, dass wenig oder überhaupt kein Argongas zum Schutze gegen Luftzutritt vorhanden war. Diese Stelle ist aufgehärtet und versprödet. Es ist mit Härtewerten von 400 - 450 kg/mm² zu rechnen. Werkstücke mit solchen Schweissnähten können nicht mehr verwendet. Es bilden sich dann meist schon an der Oberfläche sichtbare Risse.

Die einwandfreie Güte einer Titan-Schweissnaht ist also nicht mittels eines entsprechenden Schweissverfahrens zu erreichen, sondern zusätzlich vielmehr nur durch ein gut geschultes und persönlich verlässliches Schweisser-Personal, das mit allen Erfahrungen ausgestattet ist. Ein solches Personal ist bei der Verarbeitung eines so schwierigen und dabei sehr teuren Materials unbedingt erforderlich.

Da die Schweisser manchmal gezwungen sind, mit dem Zusatzdraht den schützenden Bereich des Argon-Schleiers zu verlassen, wird das heisse Drahtende ebenfalls Sauerstoff und Stickstoff aufnehmen. Wenn mit diesem Drahtende weitergeschweisst wird, gelangt Sauerstoff und Stickstoff schliesslich auf diesem Wege in die Nahtstelle des Werkstückes, und es erfolgt eine Aufhärtung, die ja vermieden werden soll. Folglich ist das Drahtende besser zu entfernen, bevor weitergeschweisst wird. Man wird bei geringen Wanddicken überhaupt möglichst ohne Zusatzmaterial schweissen.

Die Festigkeit von einwandfrei ausgeführten Titan-Schweissverbindungen entspricht praktisch der des Grundmaterials. Lediglich die Dehnung und Einschnürung wird etwa auf 70 % der Werte des Grundmaterials herabsinken. Sie liegen dabei aber immer noch bei Werten, wie sie im chem. Apparatebau üblich sind.

Ein sicheres und dazu zerstörungsfreies Prüfen von Titan-Schweissnähten stellt die Härteprüfung dar. Man sollte in der Schweissnaht nur eine um 20 - 50 Einheiten höhere Härte zulassen als das Grundmaterial besitzt.

Um kleinste Risse oder auch manchmal auftretende Poren oder Bindefehler einwandfrei zu erkennen, werden die Schweissnähte teilweise oder ganz geröntgt.

Ich möchte Ihnen nun noch einige Bilder ausgeführter Werkstücke und Apparateile aus Titan bzw. in Titan-verkleideter Ausführung zeigen.

In der chemischen Industrie wird in steigendem Masse für Anlageteile Titan verwendet, die durch Korrosion Betriebsausfall und damit hohe Kosten verursachen. So findet man z. B., dass in emaillierten oder gummierten Rührwerken die Rührer aus Titan oder in einer Titan-verkleideten Ausführung hergestellt werden. Der durch das Rührgut streichende Rührer wird verhältnismässig stark abgenutzt und einer grösseren Beanspruchung durch Schläge und Druck ausgesetzt, welcher Gummi oder Emaille nicht mehr gewachsen sind.

Die auf Bild 10 dargestellten Rührer haben einen Rührdurchmesser von etwa 1600 mm. Sie sind fast 3 m hoch. Welle und Rührarm sind vollständig mit 2 mm dicken Titanblech verkleidet.

Auf Bild 11 sehen Sie einen Einsteckvorwärmer, welcher in einem Blasenapparat untergebracht werden kann. Der Deckel ist mit Titan verkleidet und die Rohre sind aus Volltitan. Man kann diesen Einsteckvorwärmer in den Stützen einer Blase einbauen.

Aber nicht nur Einsteckvorwärmer, sondern auch die normal üblichen Wärmeaustauscher, wie auf Bild 12 ersichtlich, können aus Titan hergestellt werden.

Die Rohre sind dabei in die Rohrböden aus Titan eingeschweisst. Der Mantel eines solchen Wärmeaustauschers kann je nach Führung des Mediums ebenfalls aus Titan sein, wie es hier auf diesem Bild dargestellt ist, oder auch aus Stahl, wenn es sich z. B. um Wasser

als Kühlmedium handelt.

Auch in der Elektrolyse verwendet man Wärmeaustauscher oder Rohrschlangen zum Anwärmen und Abkühlen der Chrombäder.

Bild 13 zeigt Ihnen eine derartige Rohrschlange. Die Rohrenden sind glatt abgeschnitten und werden durch normale Ermeto-Schraubverbindungen mit dem üblichen Rohrleitungsnetz aus Flusstahl verbunden.

Das Bild 14 zeigt Ihnen eine Einsatztrommel für Chrombäder in sechseckiger Ausführung mit einer Füllöffnung. In diese Trommeln werden Kleinteile eingefüllt, die durch das Rotieren der Trommel im Chromsäurebad gleichmässig benetzt werden.

Ein Pumpenlaufrad aus Volltitan zeigt Bild 15. Die Laufwelle ist mit Titan verkleidet. Die Wanddicken dieses Laufrades betragen 5 - 20 mm. Zu diesem Laufrad gehört natürlich auch ein Pumpengehäuse, welches ein einfacher Zylinder war, der innen mit einem 1 mm dicken Titanblech verkleidet wurde und noch 2 Seitenwände, die mit Rippen aus Volltitan entsprechend versteift waren.

Aber nicht nur einzelne Werkstücke, sondern auch Grossanlagen für die chemische Industrie mit ihren verschiedenen Apparaturen, Verbindungsleitungen, Pumpen und Armaturen werden in Titan bzw. in Titanverkleideter Ausführung hergestellt. Vor allem sind es Rohre, Rohrkrümmer und T-Stücke, die dabei meist in grossen Mengen benötigt werden. Die Rohre werden hauptsächlich aus Blechen gerollt und der Länge nach geschweisst. Es gibt natürlich auch nahtlose Rohre aus Titan, die bis jetzt aber nur bis zu einem Durchmesser von etwa 75 mm hergestellt werden. Für grössere Durchmesser kommt auf jeden Fall nur eine geschweisste Ausführung infrage. Ausserdem ist, eine gute Schweisssnaht vorausgesetzt, das geschweisste Titanrohr heute noch immer billiger und schneller herzustellen.

Bild 16 zeigt Rohre aus Titan mit einer für diesen Werkstoff beachtlichen Abmessung, nämlich 250 mm li. \emptyset und 9 m Länge. Die gleichen Rohre wurden auch schon mit 280 und 350 mm \emptyset bzw. einer Länge von 10 m hergestellt. Sie waren für einen Betriebsdruck von 13 atü und eine Betriebstemp. von 150° C ausgelegt. Die Wanddicke betrug 3 mm.

Zu diesen grossen Rohren gehören die entsprechenden Rohrkrümmer, welche aus Halbschalen gepresst und geschweisst wurden.

Bild 17 zeigt einen 90° - Krümmer mit 350 mm li. \emptyset . Sie sehen

hier gut den Verlauf der Schweissnaht in der Krümmerritte.

Die grossen Rohrleitungen, wie ich sie Ihnen eingangs zeigte, finden Sie wieder auf Bild 18, das den Teil einer Grossanlage für die chem. Industrie darstellt, in welcher Acetaldehyd hergestellt wurde. Die Rohrsysteme dienen hier als Oxydations - und Reaktionsrohrschlangen. Sie sind auf diesem Bild schon isoliert und wurden stehend hintereinander geschaltet angeordnet.

In vielen Fällen kann man die Konstruktion von Apparaten nicht immer aus Volltitan ausführen, weil hohe Drücke zu grosse Wanddicken erfordern, die bei den hohen Preisen für Titan zu unwirtschaftlich wären. Man wählt daher in solchen Fällen Stahlkonstruktionen, wie beispielsweise Kolonnenschüsse, wie sie Bild 19 zeigt.

Man kleidet diese Kolonnenschüsse innen mit einem etwa 1 mm dicken Titanblech aus. Hier sehen Sie einen solchen Kolonnenschuss neben den vorhin schon erwähnten Rohrleitungen auf dem Prüfstand.

Derartige Schüsse werden dann zu ganzen Behältern oder Kolonnenteilen zusammengeschaubt, wie auf Bild 20 zu sehen ist, und mit den notwendigen Einbauten, wie beispielsweise Rohrschlangen, Verteilerböden usw. ausgestattet.

Damit konnte ich Ihnen auch in Bildern Beispiele ausgeführter Apparate und Apparateteile aus Titan zeigen, welche die Verwendung dieses Metalles, insbes. in der chemischen Industrie, unterstreichen. Ich hoffe, dass sie Ihr Interesse gefunden haben und danke Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit.

| | unlegiert | | | Legierung |
|-------------|-----------|----------|----------|-------------|
| | RT-12 | RT-15 | RT-18 | LT-31 |
| Kohlenstoff | < 0,08 | < 0,08 | < 0,10 | < 0,08 |
| Eisen | < 0,20 | < 0,25 | < 0,35 | < 0,25 |
| Stickstoff | < 0,05 | < 0,08 | < 0,07 | < 0,07 |
| Wasserstoff | < 0,0125 | < 0,0125 | < 0,0125 | < 0,0125 |
| Sauerstoff | < 0,20 | < 0,25 | < 0,40 | < 0,20 |
| Aluminium | — | — | — | 5,5 bis 7,0 |
| Vanadium | — | — | — | 3,5 bis 4,5 |

| | |
|---|-------------|
| Chemische Zusammensetzung einiger Titan-Sorten | 52-3 |
|---|-------------|

| Werkstoff | Unlegiertes Titan | | | Rostfreier Stahl V2AE |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| | RT12 | RT15 | RT18 | |
| Streckgrenze $\sigma_{0,2}$ kp/mm ² | ≥ 20 | 18 | ≥ 15 | 25 |
| Zugfestigkeit σ_B kp/mm ² | 30 bis 42 | 40 bis 55 | 55 bis 75 | 55 bis 75 |
| Dehnung $\epsilon_0,2$ % | ≥ 25 | ≥ 20 | ≥ 15 | 50 |
| Einschränkung η % | ≥ 35 | ≥ 30 | ≥ 30 | |
| Kerbschlagarbeit K_{Ic} kp/cm ² | ≥ 12 bis 25 | ≥ 6 bis 12 | ≥ 5 | 20300 |
| Elastizitätsmodul E kp/cm ² | 11000 | 11000 | 11000 | |
| Wärmeausdehnung (20 bis 200 °C) 1/grad | 8,5 · 10 ⁻⁶ | 8,5 · 10 ⁻⁶ | 8,5 · 10 ⁻⁶ | 17 · 10 ⁻⁶ |
| Wärmeleitfähigkeit λ cal/cm ² · grad | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,035 |

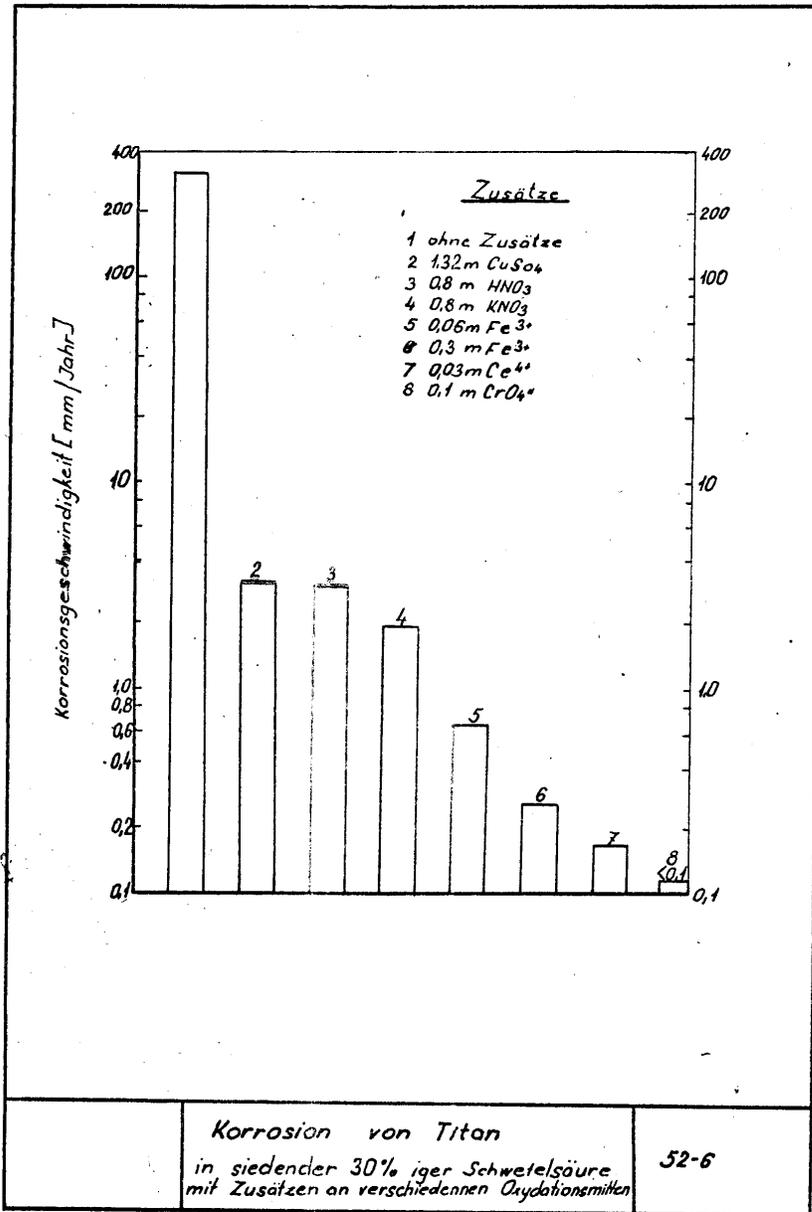
| | |
|--|-------------|
| Mechanische u. physikalische Eigen- schaften bei Raumtemperatur | 52-4 |
|--|-------------|

17

| Prüf- Temperatur °C | Bean- spruchungsart | RT-12 | | RT-18 | |
|---------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
| | | Spannung kp/mm ² | a*) % | Spannung kp/mm ² | a*) % |
| 24 | σ _B | 35 | 100 | 56 | 100 |
| 24 | σ _B /1000 | 26 | 74 | 41 | 73 |
| 150 | σ _B /1000 | 17 | 47 | 24 | 43 |
| 300 | σ _B /1000 | — | — | 21 | 37 |
| 24 | σ _B /10000 | 24 | 68 | 38 | 68 |
| 150 | σ _B /10000 | — | — | 23,5 | 42 |
| 24 | σ ₁ /1000 | 15,5 | 44 | 30,5 | 54 |
| 150 | σ ₁ /1000 | 9,5 | 26 | 17 | 30 |
| 175 | σ ₁ /1000 | — | — | 15 | 27 |
| 200 | σ ₁ /1000 | — | — | 15 | 27 |
| 250 | σ ₁ /1000 | 9,5 | 26 | 14,5 | 28 |
| 300 | σ ₁ /1000 | 9,5 | 26 | 14 | 25 |
| 24 | σ ₁ /10000 | 15 | 43 | 29,5 | 52,5 |
| 150 | σ ₁ /10000 | — | — | 16,5 | 29 |
| 24 | σ _{0,5} /1000 | 15 | 43 | 30,25 | 54 |
| 150 | σ _{0,5} /1000 | 9 | 25 | 14,5 | 26 |
| 24 | σ _{0,5} /10000 | 14 | 40 | 29 | 51,5 |
| 150 | σ _{0,5} /10000 | — | — | 14 | 25 |
| 24 | σ _{0,1} /1000 | 14 | 40 | 28 | 50 |
| 150 | σ _{0,1} /1000 | 8 | 16 | 13 | 23 |
| 300 | σ _{0,1} /1000 | — | — | 10 | 18 |

*) σ_{0,1} - Zeit-Bruch - bzw. Zeit-Dehn-Grenze - 100 [Min %]
σ_B

| | |
|---|------|
| Zeitbruch- u. Zeitdehngrenzen für RT 12 u. RT 18 | 52-5 |
|---|------|



TITAN ALS WERKSTOFF FUER DEN CHEMISCHEN APPARATEBAU

Vladimír Sedláček
Výzkumný ústav kovů
Panenské Břežany, ČSSR.

E i n f ü h r u n g

In den letzten Jahren tritt stets häufiger unter den Werkstoffen, die für den Apparatebau in der chemischen Industrie benützt werden, ein neues Element - Titan - hervor. Obwohl Titan schon im Jahre 1791 von dem Chemiker Klaproth entdeckt wurde, gelang es erst im Jahre 1911, Titan in der genügenden Reinheit herzustellen, aber im technischen Massstab wurde mit der Erzeugung erst nach dem zweiten Weltkrieg begonnen. Dabei ist Titan ein Metall, das, infolge seines häufigen Vorkommens in dem Erdball, eine grosse Voraussetzung hat, ein geläufiges Konstruktionsmaterial zu werden.

Der Inhalt in dem Erdball wird auf 0,6 % geschätzt; seine reichsten Erze sind Rutil und Ilmenit, wovon Rutil praktisch ein Titandioxyd ist, das nur mit minimalen Mengen von Eisenoxyden verunreinigt ist. Die Schwierigkeit mit der Herstellung von Rein-Titan ist hauptsächlich auf seine hohe Reaktionsfähigkeit mit den atmosphärischen Gasen und mit den üblichen Tiegelmaterialien beim Schmelzen, auf seinen hohen Schmelzpunkt und Widerstandsfähigkeit gegenüber den üblichen Angriffsmitteln zurückzuführen.

E r z e u g u n g

Derzeit wird Titanmetall fast vorwiegend nur aus den titanreichsten Erzen gewonnen, aus denen zuerst Titan-Tetrachlorid zubereitet wird. Die

einzig technisch brauchbare und gleichzeitig wirtschaftliche Methode zur Herstellung von Titanmetall ist das von Kroll entwickelte Verfahren, bei welchem Titan-Tetrachlorid mit Magnesium reduziert wird. In der letzten Zeit wurde dieses Verfahren in England teilweise dahingehend geändert, dass an Stelle von Magnesium als Reduktionsmittel Natrium benützt wird. Durch das Kroll-Verfahren wird Titanschwamm gewonnen, dessen Reinheit für alle Eigenschaften des Titanmetalls massgebend ist. Die grössten Schwierigkeiten werden durch Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff bzw. auch durch Reste von Chlor verursacht, wogegen die metallischen Verunreinigungen wie z.B. Silicium, Eisen und ähnliche auf die Eigenschaften von Titanmetall bei weitem nicht so grossen Einfluss haben. Im Hinblick auf die hohe Affinität zu den Gasen ist die Erschmelzung von Titan nur im Vacuum oder unter Edelgas-Atmosphäre möglich. Das Erschmelzen des Titanschwamms erfolgt heute fast ausschliesslich in Vacuum-Lichtbogenöfen, wobei die aus Titanschwamm bestehende Elektrode sich selbstverzehrend abschmilzt. Das Abschmelzen erfolgt in einer wassergekühlten Kupferkokille, in der die Schmelze anschliessend in Blockform erstarrt. Auf diese Weise ist es heute möglich, Titanblöcke bis zu 3 ja sogar 4t Gewicht herzustellen, wobei die Ingote immer kreisförmig sind. Die Besonderheit des Titan liegt also darin, dass die üblichen Schmelzverfahren in den elektrischen Induktionsöfen nicht verwendet werden können. Diese Tatsache erschwert die Erzeugung von Formgusstücken aus Titan und Titanlegierungen.

Die weitere Verarbeitung von Titanblöcken auf Bleche, Stäbe, Rohre, Draht usw. ist dann dieselbe wie bei den anderen Metallen und Legierungen, die für Konstruktionszwecke in der chemischen Industrie benützt werden. Insbesondere kann die Verarbeitung von Titan mit der Verarbeitung von Nickellegierungen und rostfreien Nickelchromstählen verglichen werden. Hierzu werden auch dieselben Maschinen und Einrichtungen eingesetzt, nur müssen sie stärker sein, da der Formänderungswiderstand bei Titan und besonders bei den Titanlegierungen höher ist. Auf diese Weise gelang es, in der letzten Zeit verschiedene Halbfabrikate aus Titan und Titanlegierungen zu erzeugen, deren Art und die üblichen Ausmasse aus der Tabelle 1 ersichtlich sind.

M e c h a n i s c h e E i g e n s c h a f t e n

Wenn wir die mechanischen Eigenschaften von Titan mit denen der anderen Konstruktionsmetalle vergleichen, können wir am besten seine cha-

rakteristischen Eigenschaften entdecken. Aus der Tabelle 2 ersieht man, dass Titan ein niedriges spezifisches Gewicht, hohe Festigkeit, niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizient, sowie niedrige thermische und elektrische Leitfähigkeit besitzt. In der Festigkeit und einigen physikalischen Eigenschaften kann Titan mit rostfreien Nickel-Chromstählen (18-8) verglichen werden. Wichtig ist der Unterschied in dem spezifischen Gewicht, welches bei der gleichen Festigkeit und Starrheit der Konstruktion eine Gewichtsersparnis bis zu 40 % ermöglicht. Dabei sind die mechanischen Eigenschaften besonders durch Verunreinigungen beeinflusst. Man rechnet, dass z.B. die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes um 0,1 % die Festigkeit etwa um 15 kg/mm^2 erhöht. Ähnlich wirkt Stickstoff und Kohlenstoff, dessen Einfluss aber etwas schwächer ist. Man kann also nicht allgemein behaupten, dass die Verunreinigungen nur einen schlechten Einfluss haben. Sie ermöglichen eine einfache Erhöhung der Festigkeit von Titan ohne besondere Legierungselemente. Dabei sinkt aber wieder die Dehnung und Kontraktion, sodass Titan-Halbzeuge auf kaltem Wege schwer zu verformen sind. Aus diesen Gründen müssen die höchst zulässigen Verunreinigungsinhalte genau begrenzt werden. Die Übersicht der diesbezüglichen Vorschriften für Titanschwamm und Blöcke in der U.d.SSR zeigt die Tabelle 3.

Bei einfachen Konstruktionen, bei welchen keine grossen Verformungsansprüche vorkommen, ist es sogar vorteilhaft, Titan mit einer höheren Festigkeit zu verwenden. Aus diesen Gründen liefern die meisten Welt-erzeuger zwei oder sogar mehrere Sorten von Rein-Titan, welche sich voneinander durch Festigkeit unterscheiden (siehe Tabelle 4). Ein Nachteil des reinen Titan ist, dass seine Festigkeit bei höheren Temperaturen relativ schnell abnimmt, sodass seine Verwendung hauptsächlich bis zu $200^\circ \text{ ev. } 250^\circ \text{ C}$ empfehlenswert ist.

K o r r o s i o n s b e s t ä n d i g k e i t

Für die Verwendung in der chemischen Industrie sind aber hauptsächlich die Korrosionseigenschaften von Titan massgebend. Hier ist besonders seine Beständigkeit gegen chloridhaltige Medien hervorzuheben. Es muss aber betont werden, dass gegen ganz trockenes Chlorgas Titan nicht beständig ist. Es genügt aber, nur 0,035 % Feuchtigkeit um seine absolute Beständigkeit zu erreichen. Auch in den Lösungen von Alkalilauge (z.B. 80 % NaOH, KOH), anderen Hydroxyden und geschmolzenen Salzen (z.B. Natriumsulphat, Natrium-Karbonat, Natrium-Nitrat u.dgl.) hat sich Titan sehr gut bewährt. Ausserordentliche

Korrosionsbeständigkeit zeigt Titan auch gegen organische Säuren und deren Chlorverbindungen (wie z.B. Essigsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Milchsäure, Weinsäure u dgl.), organische Fette, Säfte und Lebensmittel.

Titan ist auch beständig gegen geschmolzenen Schwefel und Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd.

Es braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden, dass Titan in den meisten Industrielatmosphären, in der Seeküstengatmosphäre und im Seewasser selbst absolut standhaft ist.

Dagegen die Fluorwasserstoffsäure greift Titan stark an schon bei niedrigen Konzentrationen ab 1 %. Die Beständigkeit gegen die Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure ist von der Konzentration, Temperatur bzw. anderen Verwendungsbedingungen abhängig. In der Salpetersäure konnte auf Titan in den meisten Fällen keine Korrosionswirkung festgestellt werden, obwohl die Versuche unter verschiedenen Bedingungen mit Bezug auf Temperatur und Konzentration durchgeführt wurden. Aus der Literatur ist als Ausnahme die rauchende Salpetersäure bekannt, bei welcher unter gewissen Umständen - bei sehr niedrigem Wassergehalt und gleichzeitig hohem (über 20 %) NO_2 -Gehalt die Gefahr einer spontanen Reaktion besteht.

Die Korrosionsbeständigkeit des Titan wird durch die physikalisch-chemische Reaktionen erwirkt oder beeinflusst, die auf der Titanoberfläche verlaufen, sobald Titan in Kontakt mit Korrosionsmedium kommt. In den oxydierenden Medien wie z.B. in Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat bildet sich auf der Titanoberfläche eine sehr dünne Oxydschicht, die das Korrosionspotential des Titan erhöht und dadurch zu seiner Passivierung führt. Auch die Feuchtigkeit hat einen grossen Einfluss auf den Verlauf der Korrosion und die Passivierung des Titan. Gute Beständigkeit des Titan in den wässrigen Lösungen verschiedener Salze kann durch die Wasserdissoziation erklärt werden. Eine Schutzschicht muss aber nicht immer durch Titandioxyd gebildet werden, sondern auch Titanhydrid kann ähnlich wirken, wie z.B. in schwachen Salzsäurelösungen oder unter gewissen Umständen auch in Flussäure nachgewiesen wurde.

Durch die Änderung des Korrosionspotentials des Titan ist es also möglich, seine Korrosionsbeständigkeit zu beeinflussen. Die einfachste Art hierzu ist die Belüftung der Lösungen. Es hat sich gezeigt, dass in der Ameisensäure bei der Temperatur von 60 - 100° C bei Titan eine Abnahme von 1,7 bis 3,5 mm pro Jahr konstatiert wurde, wenn Luft keinen Zutritt

hat. Bei der Belüftung der Säure sinken aber bei sonst gleichen Bedingungen die Abnahmen auf 0,0005 bis 0,0045 mm pro Jahr. Ähnlich kann die Korrosion günstig durch Anwesenheit von kleinen Mengen gewisser Metalle beeinflusst werden. Es ist bekannt, dass kleine Zusätze von Kupferionen die Korrosion in Salz-Schwefel- oder Phosphorsäure verhindern; besonders starken Einfluss in dieser Richtung hat Platin und Metalle der Platin-Gruppe.

Sehr wichtigen Einfluss auf den Korrosionsverlauf hat auch die Oberflächen-Behandlung des Titan gezeigt. Durch elektrolytische oder chemische Oxydation kann auf Titan eine Oxydschicht erzeugt werden, die bei nicht zu starken Beanspruchungen ebenfalls vor Korrosion schützt. Einen ständigen Schutz gegen den Angriff von nicht oxydierenden Säuren erhält man, wenn man Titan anodisch polarisiert und unter Stromdurchgang hält. Die Korrosionsverminderung kann gegenüber nicht anodisch passiviertem Titan recht beträchtlich geringer sein, z.B. in 40 % Schwefelsäure bei 100° C ist die Korrosionsgeschwindigkeit 2000x niedriger. Bei 600° C bildet sich an der Oberfläche eine Oxydschicht, die auch einen Schutzcharakter hat und die Korrosion des Grundmetalls vermindern kann. Diese Schicht besteht fast ganz aus Rutil und ihre Dicke sowie auch Eigenschaften ändern sich nach der Dauer und der Temperatur des Glühens. Bei den Temperaturen von 600 - 850° C entsteht eine Schicht, die mit dem Grundmetall ziemlich fest verbunden ist; bei höheren Temperaturen nimmt die Dicke der Schicht sehr rasch zu, aber die Verbindung der Oxydschicht mit dem Metall ist so schwach, dass nach dem Glühen oder im Laufe des Abkühlens die Oxydschicht zerreißt und abspringt. Solche dicke Schichten können gegen Korrosion selbstverständlich keinen Schutzcharakter haben; unter der oberen Oxydschicht bildet sich beim Glühen eine mit Sauerstoff beeinflusste Zone des Metalls, deren Mikrohärtigkeit in der Richtung von der Oberfläche sehr rasch abnimmt. In dieser Zone sind 15 - 30 % der gesamten Sauerstoffgewichtszunahme gebunden und die Konzentration des Sauerstoffes verläuft nach den Diffusionsgesetzen. Bei den niedrigeren Temperaturen richtet sich die Oxydation nach dem Parallelgesetz, bei den höheren verläuft sie geradlinig. Der Oxydationsverlauf kann aber mit einer Gleichung gekennzeichnet werden, die einen Übergang des parabolischen Durchlaufes in den Geraden ausgedrückt und gleichzeitig die Bildung von zwei Oxydschichten - einer kompakten bei den niedrigen Temperaturen und einer

porösen bei den höheren Temperaturen - begründet. Es ist also möglich, solche Bedingungen des Glühens zu bestimmen, dass eine solche Oxydschicht entsteht, die einen Schutzcharakter besitzt.

Endlich kann auch die Korrosionsbeständigkeit des Titan durch Legierungszusätze beträchtlich erhöht werden. In dieser Richtung haben sich kleine Mengen von 0,1 bis 0,2 % Pt oder Pd besonders bewährt. Die mechanischen Eigenschaften des Titan sind dabei fast überhaupt nicht beeinflusst.

Beispiele der Anwendung

Die in der Praxis zumeist verwendeten Säuremischungen können das Bild jedoch ändern. Es ist nur schwer möglich, über das Verhalten des Titan in den zahlreichen in der Industrie vorkommenden Mischsäuren eine auch nur einigermaßen sichere bzw. wahrscheinliche Voraussage zu machen und eine vollständige Übersicht der Möglichkeiten zu geben, wo Titan in dem ganzen Bereich der chemischen Industrie mit Vorteil eingesetzt werden kann. Es ist darum zweckmässig, in jedem Fall, wo die Verwendung von Titan erwogen wird, eine Korrosionsprobe einzusetzen. An einigen typischen Beispielen sollen die bereits erprobten Möglichkeiten angegeben werden.

Ein Kühler für Natriumhypochlorid aus geschweissten Titanröhren arbeitet schon 2 Jahre ohne Korrosionseinwirkung, wogegen der früher benutzte Igurikühler jedes Vierteljahr repariert oder ausgewechselt werden musste. Bei der Erzeugung des Zinkchlorid ersetzt Titan das Quarzglas, womit nicht nur bessere Festigkeit und Betriebsicherheit, sondern auch längere Lebensdauer erzielt wurde. Titan hat sich vollkommen in Hydroxylaminsulfat bewährt und eine wirtschaftliche Erzeugung von Kaprolaktan einer besseren Qualität ermöglicht. Im Reaktorgefäss bei der Herstellung eines stark basischen Anionenaustauschers war die Korrosion der üblichen und sogar hochlegierten rostfreien Stähle so stark, dass diese Materialien überhaupt nicht brauchbar wurden. Titan und besonders oxydierter Titan hat die Korrosionsgeschwindigkeit von 0,04 mm pro Jahr und dient hier also als sehr vorteilhaftes Konstruktionsmaterial. Titan zeigte sich als vorteilhaft an verschiedenen Stellen bei der Verarbeitung der Salpetersäure, Hypochlorid, Wasserstoffperoxyde und anderen. Titan bewährt sich in galvanischen Anlagen, bei der Nickelelektrolyse, wo die Heizschlange aus nahtlosen Titanröhren schon über 5 Jahre in einer 12,5 % Schwefel-

säurelösung arbeitet, wo früher Silber benützt werden musste; die Rührwelle in Bleichlaugen zeigt nach 6000 Betriebsstunden keinerlei Angriff, während die aus Stahl hergestellte schon nach 700 Betriebsstunden fast ganz vernichtet war.

Ökonomie des Titan

Sehr oft wird als ein Hauptnachteil der hohe Preis des Titan vorgeworfen. Darum ist es notwendig, sich bei dieser Frage etwas aufzuhalten. Der Weltpreis kann am besten auf Grund des Preises von Titanschwamm, der ein handelsübliches Produkt ist, berechnet werden. Allgemein gilt die Regel, dass 1 kg Titaningot ungefähr das zweifache des Preises für 1 kg Titanschlamm kostet. Der letzte bekannte Preis des Titanschwammes ist $\$ 1,37/1 \text{ lb}$. Aber auch der Preis des Titanschwammes ist nicht fest und ist in den letzten 5 Jahren erheblich gesunken.

Dem vorgenannten Preis würde für die Titanblöcke ein Preis von $\$ 2,74/1 \text{ lb}$ entsprechen. Die Verarbeitung von Titan selbst und deren Kosten entsprechen voll den Verformungskosten bei Nickellegierungen oder Nickel-Chromstählen. Demnach sollte eigentlich das Verhältnis der Preise beim Titanhalbzeug dasselbe sein, wie bei den Halbprodukten aus den genannten Legierungen. Die Preise bei den Titanhalbfabrikaten variieren aber, da bei deren Bildung das Sortiment, der Umfang der Erzeugung, die Betriebserfahrungen und nicht in letzter Reihe auch die höheren Abschreibungen an den meisten neuen Maschinen nicht in Betracht gezogen werden. Das Verhältnis der Preise für einzelne Sorten Titanhalbzeug zeigt die Tabelle 5. Die Tabelle 5 basiert auf einem Durchschnittspreis für Titanblöcke von $\$ 3,50/1 \text{ lb}$. Dem entspricht ein Mittelpreis für Bleche von $\$ 6,-/1 \text{ lb}$.

Bei dem Vergleich der Preise für Titanhalbzeug dürfen aber nicht die reinen Gewichtspreise verglichen werden. Man muss stets vor Augen haben, dass für die Verwendung der Produkte das Volumen massgebend ist und die Gewichtspreise im Verhältnis der spezifischen Gewichte d.i. 4,5 : 1,87 oder 1 : 1,75 verglichen werden.

In der ČSSR wurde ab 1.7. für den Titanschwamm ein neuer Preis festgelegt u.zw. Kčs 59,-/1 kg. Für die Halbfabrikate sind noch keine festen Preise bestimmt. Aber es ist mit Rücksicht auf varerwähnte Ausführungen über die Preisbildung mit folgenden Preisen zu rechnen :

| | |
|-------------|----------------------|
| Titanblöcke | Kčs 100 - 120,-/1 kg |
| Bleche | Kčs 250 - 300,-/1 kg |
| Rohre | Kčs 400 - 500,-/1 kg |

Wenn wir die Durchschnittspreise für rostfreie Nickel-Chromstähle AKVS oder AKV extra S mit Kčs 35,- - 40,- bei Blechen und Kčs 115,- bei Rohren annehmen, so sind die Erzeugnisse aus Titan bei Blechen 4x, bei Röhren sogar nur 2 - 2,5x höher. Daraus kann man die Folgerung ziehen, dass die Verwendung von Titan als Konstruktionsmaterial schon dann günstig ist, wenn seine Korrosionsbeständigkeit 3 - 5 x die Korrosionsbeständigkeit der rostfreien Konstruktionselemente übersteigt. Aus den einzelnen angeführten Beispielen war es aber klar, dass die Beständigkeit der Bestandteile aus Titan 10x oder noch mehrmal die Beständigkeit der rostfreien Stähle übersteigt. Auch bei dem Vergleich der Anschaffungskosten für Bestandteile aus hochlegierten Nickelstählen (z.B. AKOR) oder Nickellegierungen wie Hasteloy, Inconel u d.gl. erscheint die Verwendung von Titan als günstiger.

Hierzu ist aber notwendig zu bemerken, dass nicht nur die Preise der Metalle oder Halbfabrikate verglichen werden können. Bei einer genauen Kalkulation müssen die gesamten Kosten, die bei der Anschaffung der Apparatur und im Laufe der technischen Verwendung anlaufen, berücksichtigt werden. Als Beispiel nehmen wir einen Wärmeaustauscher an. Bei der Gesamtfläche von 20 m² kostet 1 m² bei Verwendung von rostfreiem Stahl cca Kčs 8.500,- und wiegt durchschnittlich 50 kg; beim Durchschnittspreis von Kčs 70,-/kg für rostfreien Stahl macht der Preisanteil des Materials 41%. Wenn wir annehmen, dass bei dem Wärmeaustauscher die Hälfte der Bestandteile aus Titan hergestellt wird, der Preis dieser Halbfabrikate aus Titan 3x höher ist als bei Stahl und die Verarbeitungskosten doppelt sind, würde 1 m² des Wärmeaustauschers Kčs 14.500,- kosten, d.i. 1,7 x mehr als bei der Durchführung aus rostfreiem Stahl. Bei dem ganzen Wärmeaustauscher von 20 m² würde der Preisunterschied Kčs 120.000,- machen, dabei aber würde das Gewicht insgesamt um 200 kg niedriger sein. Es ist daraus klar, dass solcher Wärmeaustauscher mit Titan schon dann wirtschaftlicher ange-schaft werden kann, wenn seine Korrosionsbeständigkeit doppelt so gross ist, wie bei rostfreiem Stahl. Dabei werden die möglichen Reparaturkosten, Montagekosten, Kapazitätsverluste und andere Betriebsunkosten, die erspart werden, gar nicht berücksichtigt.

Aus dieser kurzen Gegenüberstellung ist klar, dass Titan kein teue-

res oder kostspieliges Konstruktionsmaterial ist und in vielen Fällen solche Vorteile bringt, dass es höchst notwendig wäre, mit der Erzeugung der gangbarsten Apparate, Einrichtungen und Zubehör aus Titan in den Maschinenfabriken baldmöglichst zu beginnen um die Vorteile auszunützen.

--- x ---

Tabelle 1

Art und Ausmaße der üblich gelieferten Halbfabrikate aus reinem Titan.

| Halbfabrikate | Ausmaße (mm) | |
|-------------------------------------|--------------------------|--------------------|
| | Breite | Dicke |
| Blech warmgewalzt kaltgewalzt | 600 - 915 | 3 - 6 |
| | 600 - 915 (1000) | 1,5 - 2,5 |
| Band | 150 - 400 | 0,1 - 0,5 |
| Folie | 20 - 100 | 0,02 - 0,1 |
| Rohre | Durchmesser | Wandstärke |
| | nahtlose geschweisste | 6 - 54 30 - 100 |
| Stab (Ø und Δ) | 15 - 50 | |
| Draht | 0,2 - 5 | |

Tabelle 2

Eigenschaften einiger metallischen Werkstoffe.

| Eigenschaft | Ti | Ni | Al | Fe | 18-8 Stahl |
|---|---------|------|-------|------|---------------|
| Spez. Gewicht g/cm ³ | 4,5 | 8,8 | 2,7 | 7,86 | 7,93 |
| Festigkeit kg/mm ² | 40-60 | 33 | 7-10 | 28 | 55-65 |
| Härte HB kg/mm ² | 140-200 | 80 | 20-25 | 65 | 140-180 |
| Wärmeausdehnungs- koeffizient 1/°C · 10 ⁶ | 8,15 | 13,3 | 23,9 | 11,9 | 9 |
| Wärmeleitfähig- keit cal/sec/cm ² °C | 0,045 | 0,22 | 0,55 | 0,18 | 0,05 |
| El. Widerstand cm | 45-55 | 6,8 | 2,6 | 9,7 | 30 |

Tabelle 3

Zulässige Verunreinigungen in Titanschwamm und Blöcken

| Sorte | Fe | Si | C | Cl | O | N | H ₂ |
|-------|------|------|------|------|------|------|----------------|
| TG0 | 0,15 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,10 | 0,05 | - |
| TG1 | 0,30 | 0,10 | 0,05 | 0,08 | 0,20 | 0,05 | - |
| TG2 | 0,30 | 0,10 | 0,06 | 0,10 | 0,20 | 0,06 | - |
| VT1 | 0,30 | 0,15 | 0,10 | - | 0,15 | 0,04 | 0,15 |

Tabelle 4

Verschiedene Sorten von reinem Titan

| Hersteller | Marke | σ_{pl} kg/mm ² | σ_5 |
|------------------------|-------|-------------------------------------|------------|
| U.d.SSR | Sodid | 25 | 50 |
| | VT1-1 | 45-60 | min.20 |
| | VT1-2 | 55-70 | min.15 |
| USA (Rem-Cru) | RC 40 | 45,5 | 28 |
| | RC 55 | 52,7 | 25 |
| | RC 70 | 63,3 | 20 |
| Grossbritannien ICI | 120 | max.46 | min. 20 |
| | 150 | min.37 | min. 15 |
| | 150 | min.54 | min. 15 |
| | 150 | min.61 | min. 12 |

Tabelle 5

Verhältnis der Titanhalbzeuge- und Titanblockpreise

| Halbzeug | USA | England |
|----------|-----------|-----------------------|
| Blech | 1,92-3,72 | 1,45-7,5 ^x |
| Platte | 1,5-2,5 | - |
| Stab | 1,15-1,3 | 1,15-1,8 |
| Draht | 1,6-1,7 | 2,1-3,4 ^{xx} |
| Rohre | | 4,2 ^{xxx} |

^x Folie 0,025 mm
^{xx} Durchm. 0,9 mm
^{xxx} Representant

KOROZNÍ ODOLNOST NITRIDOVANÉHO TITANU

V. Šídlo - F. Franz - J. Koritta
Vysoká škola chemicko-technologická
Praha, ČSSR

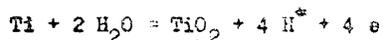
Úvod.

Ačkoli titan podle své imunity resp. podle své termodynamické ušlechtilosti je zařazován mezi kovy neušlechtilé, je jeho praktická stálost vůči různým prostředím, díky snadné tvorbě oxypasivní nebo hydridpasivní vrstvy vynikající.

O možnostech koroze napadení titanu resp. stálosti pasivní vrstvy informuje přibližně diagram: potencial- p_{H} (obr.1), z kterého je patrné, že titan je stálý v poměrně širokém rozsahu p_{H} [1].

Z diagramu je patrné, že z prve oblasti koroze do oblasti imunity nebo do oblasti pasivity lze přejít buď zvýšením negativního nebo pozitivního potenciálu nebo změnou p_{H} . Druhá koroze oblast nepředstaví prakticky za normálních podmínek v úvahu, vzhledem k tomu, že je mimo plochu pásma vymezovaného čarami pro $p_{\text{H}} = 0$ a $p_{\text{H}} = 14$. Diagram samozřejmě neříká nic o kinetice rozpuštění a je odvozen z termodynamických vlastností kysličníků titanu v závislosti na p_{H} a E.

Titan je schopen tvořit sloučeniny, v nichž vystupuje jako dvojm-, trojm- a čtyřmocný. Z kysličníků titanu je ve styku s vodou stálý pouze TiO_2 , který je amfoterní povahy, zatím co ostatní jsou bázičné. Pro článok $\text{Ti} - \text{TiO}_2$ byl vypočten podle reakce :



z hodnot volné entalpie potencial $E^0 = 0.86 \text{ V}$.

Elektroda Ti/TiO_2 je vysoce ireversibilní a její potencial není přístupný přímému měření [2]. Za svoji vysokou odolnost proti korozi vděčí titan chemické odolnosti TiO_2 .

Obecně řečeno titan, případně jeho slitiny, jsou stálé v roztocích neutrálních solí (i chloridů) a v oxidačních prostředích, které přispívají k vzniku a homogenitě ochranné vrstvy TiO_2 . Významnější je titan napadán kyselinou sírovou, fluorovodíkovou, solnou a orthofosforečnou určitých koncentrací. Zvláště silným agresivním prostředím je roztok chloridu hlinitého.

Za vyšších teplot je titan korodován i některými koncentrovanými organickými kyselinami jako jsou: kyselina šťavelová, mravenčí, trichloroctová a trifluoroctová. Naopak titan dobře odolává agresivním prostředím jako NH_4Cl , $CaCl_2$, vlhký chlor, $CuCl_2$, $FeCl_3$, a podobně, kterým obvykle vysoce legovaná austenitická ocel 18/8 neodolává [3].

K zlepšení některých vlastností titanu studuje se v posledních letech použití povrchovým úprav (elektrochemických, chemických, difuzních). Mezi ně patří též nitridace, kterou se zabývala řada pracovníků [4 - 9]; u nás studoval podrobně nitridaci titanu V. Klabík [10].

Pro difuzi dusíku do titanu byly pro difuzní konstantu $D_T = D_0 \cdot \exp. -Q/RT$ odvozeny vztahy:

| | | |
|------------------------------|--|-------------|
| pro difuzi v α titanu | $\alpha D_T = 0.012 \cdot \exp. -45250/RT$ | $cm^2/sec.$ |
| pro difuzi v β titanu | $\beta D_T = 0.035 \cdot \exp. -33800/RT$ | " |
| pro difuzi v TiN | $TiN D_T = 0.0054 \cdot \exp. -52000/RT$ | " |

Z velikosti D_T vyplývá, že difuze kromě počátečních vrstev bude řízena rychlostí průchodu dusíku nitridem titanu.

Při nitridaci, která je nejčastěji prováděna v rozmezí teplot $800^\circ - 1000^\circ C$ vzniká na povrchu nejdříve zlatožlutá vrstva nitridu TiN s obsahem 11 - 25 vah. % dusíku. Pod touto vrstvou leží vrstva fáze ξ (Ti_3N nebo Ti_4N), která se objevuje při obsahu nad 3 % dusíku. Vnitřní část, směrem k jádru obsahuje tuhý roztok dusíku v titanu alfa; obsah dusíku v této vrstvě plynule klesá. O jednotlivých fázích, přítomných v nitridované vrstvě informuje binární rovnovážný diagram Ti-N zpracovaný [11], podaný na obr. 2.

Přítomnost dusíku v povrchové vrstvě ovlivňuje poměrně značně korozní odolnost titanu. V naší práci jsme se zaměřili na vyšetření korozní odolnosti nitridovaného titanu v některých typických agresivních prostředích.

Pokusná část.

Korozní zkoušky byly provedeny na nitridovaném titanu, jehož

základní složení se pohybovalo v těchto mezích : C=0.04 %, N=0.020 - 0.033%, O = 0.070 - 0.100%, H = 0.0086 - 0.0097%, Fe = 0.180 - 0.190%, Si = 0.04 - 0.10%.

Vzorky ve formě plechu byly po odmaštění podrobeny homogenizačnímu žhání při teplotě 700°C. Při žhání vzniklá vrstvička oxidu byla odstraněna mořením v lázni složení : 350 ml HCl, 600 ml vody a 50 g NaF. Moření bylo prováděno při teplotě 35°C.

Nitridace byla provedena jednak v amoniaku při teplotě 900°C a 950°C a době 5 hodin a jednak v přečištěném dusíku při teplotě 950°C po dobu 48 hodin. Pro informaci je na obr. 3 podána mikrostruktura titanu nitridovaného v NH₃ při 900°C.

Korozní zkoušky byly prováděny v prostředích : HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF, dále v roztoku NaOH a KOH různých koncentrací. V každém prostředí byly zkoušeny 4 druhy vzorků a to :

1. technický titan
2. technický titan nitridovaný 5 hod. při 900°C v NH₃
3. technický titan nitridovaný 5 hod. při 950°C v NH₃
4. technický titan nitridovaný 48 hod. při 950°C v N₂.

Při zkouškách bylo dbáno toho, aby ve všech případech byl zachován poměr povrchu vzorku k objemu korozního prostředí 1 : 40 cm²/cm³. Teplota při zkouškách byla udržována kol 20°C. Pro prostředí během zkoušky nebylo vyměňováno, pouze u kyseliny fluorovodíkové bylo korozní prostředí vyměněno, když obsah rozpuštěného titanu se blížil hodnotě 0.2 g/l.

Vyhodnocování korozních zkoušek bylo prováděno zpravidla přibližně po 12, 24, 48, 96 hod. pak v intervalech 4 a 8 dních po dobu celkem asi 30 dnů. Zjištěné vahové úbytky byly jednotně vyjádřeny v g/m²/den.

Kromě průběhu koroze byla zjišťována i časová závislost potenciálu nitridovaného titanu v závislosti na hloubce od povrchu vrstvy

Výsledky těchto zkoušek, vyjádřené rychlostí koroze v g/m²/den jsou uvedeny v následující tabulce :

| Prostředí | | Vzorek - technicky čistý titan | | | |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| | | bez úpravy | nitridovaný | | |
| | | | NH ₃ - 900° | NH ₃ - 960° | N ₂ - 950° |
| HCl | 10 % | 2.87 | 0.052 | 0.041 | 0.020 |
| | | 2.24 | 0.068 | 0.031 | 0.009 |
| | 25 % | 19.00 | 0.351 | 0.169 | 0.010 |
| | | 18.60 | 0.288 | 0.100 | 0.012 |
| kono. | 26.50 | 0.884 | 0.313 | 0.043 | |
| | 28.30 | 0.900 | 0.350 | 0.053 | |
| HNO ₃ | 10 % | 0.013 | 0.048 | 0.038 | 0.035 |
| | | 0.013 | 0.069 | 0.082 | 0.025 |
| | kono. | 0.013 | 0.179 | 0.216 | 0.294 |
| | | 0.013 | 0.114 | 0.159 | 0.180 |
| H ₂ SO ₄ | 50 % | 5.78 | 0.091 | 0.088 | 0.015 |
| | | 5.78 | 0.122 | 0.071 | 0.018 |
| | 60 % | 2.34 | 3.00 | 1.61 | 0.009 |
| | | 2.58 | 2.76 | 1.72 | 0.007 |
| | 80 % | 122.0 | 139.0 | 168.0 | 0.020 |
| | | 119.0 | 142.0 | 200.0 | 0.023 |
| HF | 1 % | 8640.0 | 9960.0 | 10400.0 | 403.0 |
| | | 8720.0 | 9980.0 | 9440.0 | 768.0 |

Výsledky zkoušek koroze v roztoku NaOH a KOH nejsou v tabulce uvedeny, poněvadž v žádném případě nebyly zjištěny úbytky na váze.

Diskuse výsledků.

Ze zjištěných experimentálních dat lze vyvodit následující závěry :

1. Korozní odolnost v kyselině sírové.

Jako nejagresivnější ze zkoušených koncentrací se ukázala 80%ní kyselina. Čistý titan ani titan nitridovaný v amoniaku neodolává. Vzorky nitridované amoniakem jsou sice zpočátku odolnější než čistý titan, ale brzo dochází k silnému koroznímu napadení. Nejodolnější se ukázaly vzorky nitridované v dusíku při 950°C, které po celou dobu zkoušky nejevily takřka žádné korozní napadení. Průběh koroze nitridovaného

titanu v 80 %ní kyselině je znázorněn na obr. 4.

Účinek kyseliny 60 %ní je daleko mírnější. I když celková korozní rychlost je u čistého titanu a titanu nitridovaného v NH_3 přibližně stejná, byla pozorována u titanu nitridovaného určitá počáteční pasivita (asi po dobu 200 hodin) po které následovalo rychlé korozní napadení, jak je např. znázorněno na obr. 5.

Podobně jako v předešlém případě odolával titan nitridovaný v dusíku velmi dobře korosi po celou dobu zkoušky.

V prostředí 50 %ní H_2SO_4 je odolnost nitridovaných vzorků podstatně lepší než čistého titanu. Přitom vzorky nitridované v dusíku se prakticky ani po 600 hodinách působení kyseliny neporušovaly.

Závěrem je možno říci, že korozní zkoušky v prostředí kyseliny sírové jasně ukázaly příznivé chování titanu nitridovaného dusíkem proti titanu nitridovaného amoniakem nebo dokonce titanu bez povrchové úpravy.

Příčiny odlišného chování titanu nitridovaného amoniakem a dusíkem nebyly dosud blíže studovány. Rozdílnou rozpustnost bylo snad by možno vysvětlit částečnou redukcí oxydpasivní vrstvy vodíkem podle reakčního schématu: $\text{TiO}_2 + 4 \text{H} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Ti}$, který vzniká tepelnou disociací amoniaku. Tato otázka je předmětem dalšího našeho studia.

2. Korozní odolnost v kyselině solné

Čistý, neupravený titan je v 10 %ní DCl mírně napadán. Poměrně velmi dobře odolávají tomuto prostředí vzorky titanu nitridovaného, při čemž vzorky nitridované v dusíku jsou odolnější než vzorky nitridované v amoniaku (obr. 6).

V 25 %ní kyselině dochází k poměrně velmi silnému napadení čistého titanu, zatímco nitridované vzorky odolávají poměrně dobře, zvláště vzorky nitridované v dusíku.

V konc. HCl je korozní napadení ještě intenzivnější, přičemž opět titan nitridovaný v dusíku má nejmenší korozní ztráty.

3. Korozní odolnost v kyselině dusičné

Titan je v oxydačních kyselinách poměrně stálý vytvářením velmi stálé oxydpasivní vrstvy. Proto zjištěné vahové úbytky jsou velmi nízké. U titanu nitridovaného byly zjištěny dokonce vyšší úbytky než u titanu neupraveného. Je pravděpodobné, že v prostředí HNO_3 dochází k přednostnímu rozpouštění nitridu titanu na nitridovaném povrchu, takže

povrchová úprava nitridací není pro tato korozní prostředí žádoucí.

Průběh koroze pro zkoušené vzorky titanu v konc. HNO_3 je podán na obr. 7.

4. Korozní odolnost v kyselině fluorovodíkové.

V prostředí kyseliny fluorovodíkové dochází k velmi sblnému koroznímu porušování titanu neupraveného nebo upraveného nitridací. Nitridované vzorky vykazují sice z počátku určitou imunitu, avšak již po několika minutách působení kyseliny začnou korodovat a po vytvoření korozních center korodují o něco rychleji než titan neupravený. (obr. 8). Vzorky nitridované v dusíku vykazují opět relativně větší korozní odolnost než vzorky nitridované v amoniaku.

5. Korozní odolnost v roztoku louhu sodného a draselného.

V roztocích 25 % a 50 %ního NaOH a KOH nebyly, jak předpokládáno, zjištěny žádné korozní úbytky ani po 600 hodinovém působení a to jak u titanu neupraveného tak i nitridovaného. Prakticky nemá tedy nitridace pro tato korozní media význam.

Závěr z provedených zkoušek.

Studium korozní odolnosti titanu neupraveného a povrchově upraveného nitridací v amoniaku při 900° a 950°C a dusíku při 950°C ukázalo, že nitridované vzorky mají ve většině případů větší korozní odolnost než čistý titan. Přitom nejlepší odolnost vykazují vzorky nitridované v dusíku při 950°C .

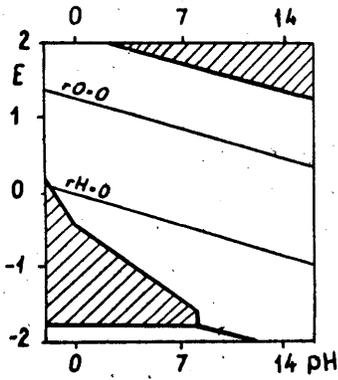
Takto upravený titan má dobrou odolnost i v těch případech, kdy u titanu neupraveného dochází k silné korozi (konc. HCl, 25 % HCl, 80 % H_2SO_4).

V kyselině fluorovodíkové neodolává ani čistý titan ani titan nitridovaný i když nitridace dusíkem velmi podstatně korozi, zejména v prvních časových úsecích zmenšuje.

Nitridace dusíkem ukazuje se jako velmi účinná povrchová úprava pro zvýšení korozní odolnosti titanu, zejména v prostředí kyseliny solné a sírové.

Literatura :

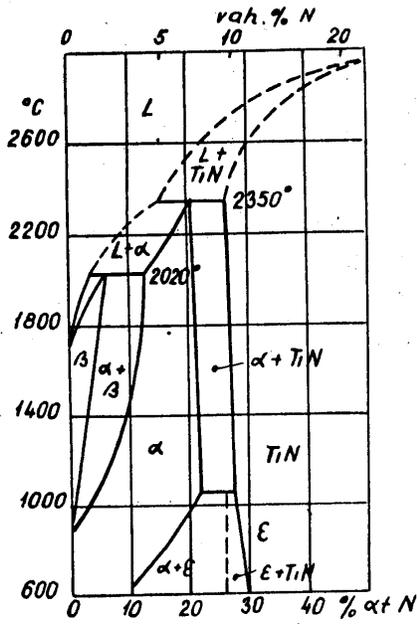
- [1] C E B E C C O R : Prédétermination des circonstances de non corrosion et de derrosion des métaux et alliages Bruxelles 1959
- [2] W.H. L a t i m e r : Oxidation Potencials, Prentice - Hall, Inc USA 1956.
- [3] V.Sedláček : Titan a jeho použití, MHRD Praha 1959.
- [4] J.L. W y a t t , N.Y. G a r a n t : Trans. A S M 46 (1954) str. 540.
- [5] E.J. S i l k : Iron Age 170 (1954) č. 20 str. 166
- [6] W.H. H a n z e l : Metall Progress 65 (1954) č. 3, str. 89
- [7] A.V. S m i r n o v , A.D. N a č i n k o v : Metallovedění i termičeskaja obrabotka metallov 1960, č. 7, str. 42 - 47.
- [8] J.N. N o . v i k o v a : Titan i jeho splavy, vyp. III - Metallove-denije titana, ANSSSR 1960, str. 35 - 41.
- [9] A. T a k u m a r a : J.Japan Inst. Metals 24 (1960) č. 9 str. 565 - 569
- [10] V. K l a b í k : Závěrečná zpráva SVUMT, Z-60-837, 1960.
- [11] A.E. P a l t y , H. M a r g o l i n , J.P. N i e l s e n : Trans. A S M 46 (1954) str. 312.



Obr. 1

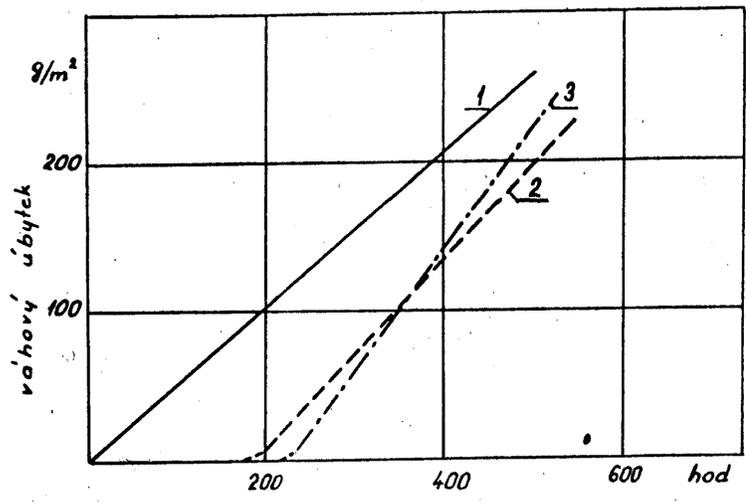
Diagram potencial - pH pro titan

-  Oblasti korozie
-  Oblasti pasivity



Obr. 2

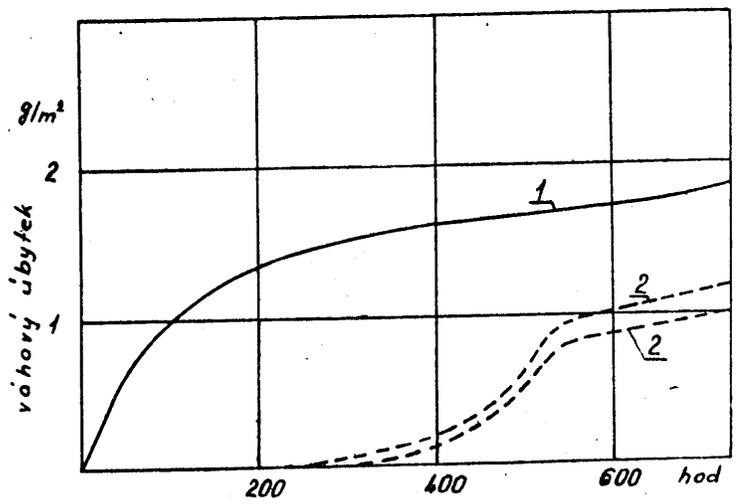
Rovnovážný diagram titan - dusík [11]



Obr. 4.

Koroze Ti v 80%ní H_2SO_4

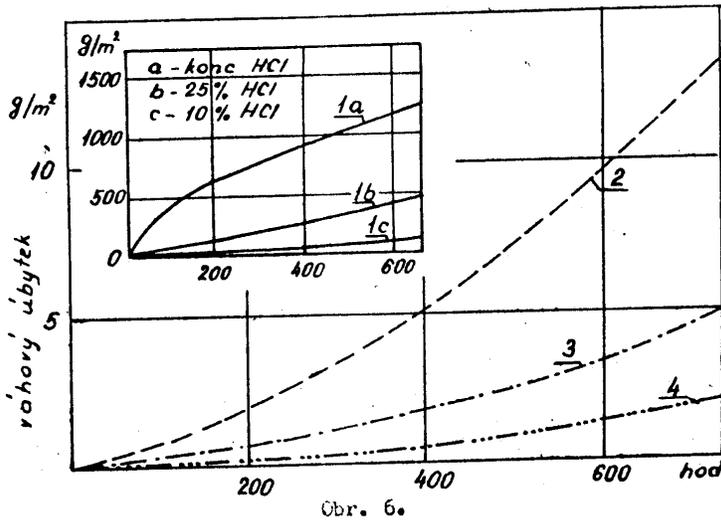
- 1-Ti neupravený
- 2-Ti nitridovaný v NH_3 900°
- 3-Ti nitridovaný v NH_3 950°C



Obr. 5

Koroze Ti v 60%ní H_2SO_4

- 1-Ti neupravený
- 2-Ti nitridovaný v NH_3 900°



Obr. 6.

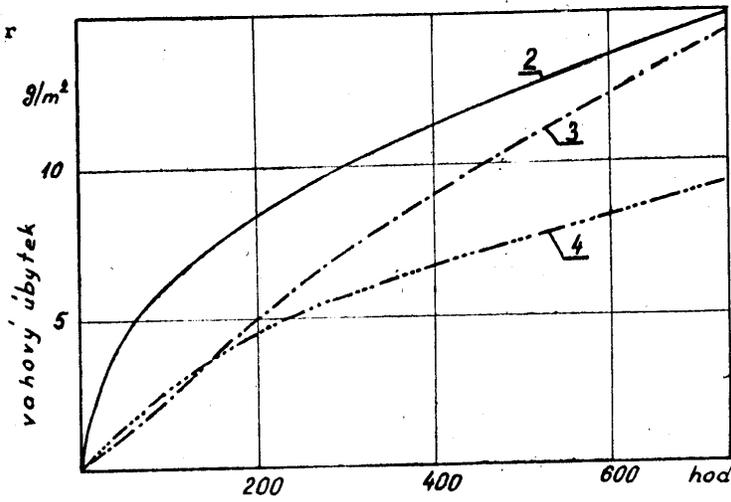
Koroze Ti v konc. HCl!

2-Ti nitridovaný v NH₃ 900°C

3-Ti nitridovaný v NH₃ 950°C

4-Ti nitridovaný v N₂ 950°C

Pro informaci je znázorněna koroze neupraveného Ti vHCl různé koncentrace. (1a,b,c)



Obr. 7.

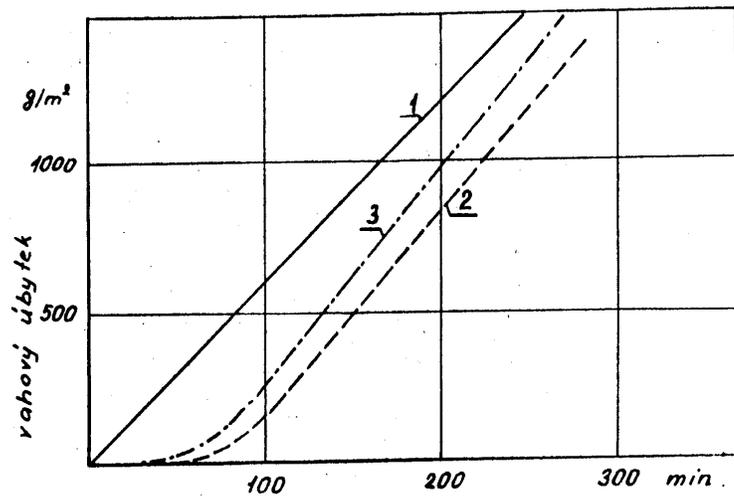
Koroze Ti v konc. HNO₃.

2-Tinitridovaný v NH₃ 900°C

3-Ti nitridovaný v NH₃ 950°C

4-Ti nitridovaný v N₂ 950°C

40



Závěr z provedených zkoušek.

Obr. 8.

KorozeTi v 1% HF.

1-Ti neupravený

2-Ti nitridovaný v NH₃ 900°C

3-Ti nitridovaný v NH₃ 950°C

**UBER DIE CHEMISCHE WIDERSTANDSFÄHIGKEIT
HOCHSAUREBESTÄNDIGER EMAILS**

E. Kliment und Dr. J. Németh

**Vorschungsinstitut für Technische Chemie der Ungarischen
Akademie der Wissenschaften**

Budapest, Ungarn

E i n l e i t u n g

Hochsäurebeständig emaillierte Apparate werden in der chemischen Industrie in letzter Zeit in immer grösserem Umfange eingesetzt. Man arbeitet in säurefest emaillierten Autoklaven, Behältern, Rektifizier- und Destillierapparaten usw. Dass diese Apparate in zunehmendem Masse bevorzugt werden, ist in erster Linie der Entwicklung der Emailtechnologie zu verdanken, die eine so weitgehende Verbesserung der industriellen Silikatemails erreichen konnte, dass diese die Widerstandsfähigkeit der Laborgläser heute schon fast erreichen. Ausserdem wird auch bei der Emaillierung jedem richtigen Grundprinzip der Konstruktion Rechnung getragen, wonach den Anforderungen der Festigkeit das Grundmetall Genüge leistet, ähnlich wie bei den verschiedenen metallischen und nicht metallischen Plattierungen bzw. Überzügen. Beim Zugrundegehen nichtmetallischer anorganischer Stoffe kann von einer "Korrosion" nur unter bestimmten Einschränkungen die Rede sein, da die sich auf

Einwirkung der verschiedenen Chemikalien abspielende Prozesse den im Falle der Metalle vor sich gehenden chemischen und elektrochemischen Reaktionen keineswegs analog sind. Die Wirkung der Chemikalien kann bei Stoffen dieser Art- keramische Stoffe, Glas, Email - auf Lösungsprozesse zurückgeführt werden, ebendeshalb spricht man von chemischer Widerstandsfähigkeit. Zur Bestimmung dieser Eigenschaft wurden zahlreiche Messmethoden ausgearbeitet. Die üblichen Labormethoden sind fast überall auf der Welt ähnliche Routine-Untersuchungen, sie können in zwei grossen Gruppen eingeteilt werden :

a/ Das Mass der auf Wirkung verschiedener Lösungen eintretenden Auslaugung wird auf Grund der Gewichtsabnahme eines Probekörpers mit bekannter Oberfläche oder auf Grund der Menge des nach Eindampfen der Lösung erhaltenen Trockenrückstandes bestimmt. Ein Vergleichswert ist der auf die Flächeneinheit entfallende Gewichtsabnahme.

b/ Das Mattwerden der Oberfläche auf Wirkung der Behandlung wird mit optischen Methoden gemessen.

Die chemische Widerstandsfähigkeit wird je nach der Art der verwendeten Chemikalien in drei Gruppen behandelt : 1. Säurebeständigkeit, 2. Laugebeständigkeit, 3. Wasserbeständigkeit. In der Regel werden die Untersuchungen mit siedenden Lösungen in geschlossenen Glasapparaten, bestimmte Zeit, unter Rückflusskühler vorgenommen. Die modernen Apparate sind so konstruiert, dass die Auslaugung sowohl in der flüssigen Phase wie auch im Dampfraum gleichzeitig festgestellt werden kann.

Die chemische Widerstandsfähigkeit der hochsäurefesten Emails hängt bei gleicher Zusammensetzung und wenn keine mechanischen Fehler vorhanden sind, von den Flächeneigenschaften ab. Das aggressive Medium wirkt auf die Oberfläche, das Mass der Auslaugung hängt daher von den physikalischen Eigenschaften der Oberfläche - von ihrer Porosität und den kapillaren Verhältnissen - sowie von der chemischen Zusammensetzung - der Qualität der

auf der Oberfläche vorhandenen Ionen - ab. Auf Wirkung von Mineralsäure kann sich z.B. auch eine aus hydratisierter Kieselsäure bestehende Schutzschicht bilden, die - wenn sie eine genügende Dichtigkeit erreicht - den Auslaugungsprozess bedeutend verlangsamen kann.

V e r s u c h s d u r c h f ü h r u n g e n u n d E r g e b n i s s e

Ziel der in unserem Institut durchgeführten Versuche ist die Aufklärung des Mechanismus und der Kinetik der sich bei der Auslaugung hochsäurefester Emails abspielenden Reaktionen auf Grund von Messergebnissen. Es wurde versucht solche quantitative Zusammenhänge bezüglich der sich abspielenden Prozesse zu finden, mit deren Hilfe die Lebensdauer des Apparats in Kenntnis der Emailzusammensetzung für die Anwendung verschiedener Reagenzien mit genügender Genauigkeit vorausberechnet werden kann.

Die Messungen wurden an halbkugelförmigen Probeschalen durchgeführt, die mit einem Autoklavenemail überzogen waren. Die Auslaugung /mg/cm²/ wurde auf Grund der Gewichtsabnahme der Probeschalen festgestellt. Als Reagenzien verwendeten wir 20 Gew.-%-ige Salzsäure. Die Schalen wurden vor und nach der Behandlung mit destilliertem Wasser bzw. abschliessend mit abs. Alkohol gespült und bei 110°C 30 Min. getrocknet.

Die durchgeführten Versuche lassen sich folgend gruppieren :

1. Zeitliche Änderung der Auslaugung
2. Wirkung von Druckänderungen auf die chemische Widerstandfähigkeit
3. Wirkung des Rührens
4. Wirkung der Temperaturerhöhung
5. Röntgenuntersuchungen
6. Benetzungsproben
7. Qualitative Analyse der herausgelösten Ionen.

Die experimentellen Ergebnisse sind durch Diagramme und Tabellen veranschaulicht.

1. Die zeitliche Änderung der Auslaugung wurde bei Raumtemperatur mit zwei verschiedenen Methoden untersucht :
- a/ In der "kontinuierlichen" Methode wurde eine bestimmte Probenschale eine gewisse Zeitlang behandelt, d.h. also dass die Messungen für die verschiedenen Einwirkungszeiten an gesonderten Probeschalen durchgeführt wurden. b/ "Diskontinuierliche" Messung, bei der die Behandlung der Probe im gewünschten Zeitpunkt unterbrochen wurde. Es folgte Zurückwägung, dann wurde die Schale erneut mit Salzsäure gefüllt, d.h. also, dass die auf die verschiedenen Einwirkungszeiten bezüglichen Messungen an einer einzigen Schale durchgeführt wurden. Wenn sich auf der Oberfläche eine Schutzschicht aus Kieselsäure bildet, müssen zwischen den mit diesen beiden unterschiedlichen Methoden erhaltenen Ergebnissen beträchtliche Abweichungen bestehen. Wie erwartet wurde, zeigte sich ein wahrnehmbarer Unterschied zwischen den Ergebnissen der "kontinuierlichen" und "diskontinuierlichen" Messungen. Beim ersteren Verfahren war die Herauslösung stärker, d.h. also, dass die bei den "diskontinuierlichen" Messungen eingeschalteten Spülungen und Trocknungen das auf der Oberfläche gebildete Kieselsäuregel bis zu einem gewissen Grade dehydriert haben. Infolge der Trocknung wird der Kieselsäure Film dichter und gewährleistet infolge des erhöhten Diffusionswiderstandes einen intensiveren Schutz als die mehr poröse Gelschicht mit höherem Wassergehalt.

Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde der Abtragungswert der Emailsicht - unter Voraussetzung von Raumtemperatur und gleichmässiger Auslaugung - für ein Jahr vorausberechnet. Zu diesem Zweck wurde die durchschnittliche Gewichtsabnahme am nahezu linearen Abschnitt der Auslaugung-Zeit Kurve bestimmt und aus diesem Wert der Jahresdurchschnitt berechnet. Unserer Ansicht nach liefert dieses Berechnungsverfahren reallere Ergebnisse als wenn man den Durchschnittswert z.B.

auf Grund des für die ersten vier Stunden erhaltenen Ergebnissen berechnen würde, d.h. also auf Grund einer Periode, in der nur die am Anfang der Behandlung eintretende relativ starke Auslaugung berücksichtigt ist.

2. Die Wirkung des Druckes auf die Auslaugung wurde
- a/ unter Luftdrucken von 1-40 Atm, b/ unter Vakua von 0,5 - 0,3 und 0,1 Atm bei Raumtemperatur und einer Einwirkungszeit von 3 Stunden bestimmt. Die unter Druck vorgenommenen Versuche führten wir in einem Autoklaven eigener Konstruktion durch.

Abb.2. Das Schema des Versuchsapparates.

Der Apparat arbeitet nach dem Gegendruckprinzip. Die Anwendung des Gegendruckes machte die komplizierte Abdichtung der Probeschale überflüssig und bei höheren Drucken wurde es nicht notwendig die Wandstärke der Probeschalen zu erhöhen. Der Autoklav wird elektrisch beheizt und ist mit einem automatischen Temperaturregler versehen. Die Drucke im inneren und äusseren Raum an getrennten Manometern abgelesen werden und so war es in jedem Falle möglich, im äusseren Raum den Druck um einige Zehntel Atmosphären höher zu halten.

- a/ Bei zunehmendem Luftdruck zeigt die Auslaugung bis ungefähr 5-6 Atm rapide Zunahme, später wurde bis 40 Atm nur ein sehr langsamer Anstieg beobachtet. Dies lässt sich unserer Ansicht nach damit erklären, dass die Flüssigkeit durch den Druck in die Poren der Oberfläche gepresst wird, wenn diese jedoch bereits gefüllt sind, verursacht ein weiterer Druckanstieg keine wesentliche Steigerung der Auslaugung mehr.
- b/ Wird der Druck unter den äusseren Atmosphärendruck reduziert, so nimmt auch die Intensität der Auslaugung ab, bei einer Verminderung der Druckes unter 0,3 Atm wird jedoch ein plötzlicher Anstieg der Intensität der Auslaugung beobachtet. Unseres Erachtens nach ist

diese Erscheinung darauf zurückzuführen, dass der Siedepunkt der Lösung bei 0,1 Atm ungefähr die Hälfte des Normalwertes abnimmt und so bereits bei Raumtemperatur Konvektionsbewegungen in der Flüssigkeit einsetzen die infolge gesteigerter Mischwirkung auch das Mass der Auslösung erhöhen.

3. Die Wirkung des Rühreffektes wurde bei 20, 40, 60, 80 und 100°C, ungefähr 100 U/Min. und einer Zeit von 30 Min. untersucht. Das Rühren bewirkt bei Raumtemperatur einen Anstieg der Auslaugung auf das fünffache des Ruhewertes. Bis zum Siedepunkt zeigt die Kurve einen linearen Anstieg, in unmittelbarer Nähe des Siedepunktes ist der Einfluss des Rührens schon vernachlässigbar.

4. Die Einwirkung der Temperatur von 20 - 200°C wurde in geschlossenem Raum mit einer Einwirkungsdauer von 30 Min festgestellt. Abb.5 zeigt das Temperatur-Auslaugungsdiagramm. Bei 80°C zeigt die Kurve einen steilen Anstieg. Unserer Meinung nach ist die Ursache dieser Erscheinung darin zu suchen, dass bei dieser Temperatur noch die bei dieser Temperatur einsetzende Blasenbildung und die dadurch verursachte intensivere Konvektion hinzukommt, wodurch die Auslaugung selbstverständlich verstärkt wird. Die Richtigkeit dieser Annahme wird auch durch die Ergebnisse der mit mechanischem Rühren der Flüssigkeit durchgeführten Untersuchungen bekräftigt. Wenn der Kurvenabschnitt unter dem Siedepunkt mit dem im gerührten System erhaltenen Auslaugungswert korrigiert wird, so erhält man einen linearen Kurvenverlauf.

Über dem Siedepunkt zeigt die Kurve einen wenigen steilen Anstieg. Mit Hilfe der unter Anwendung von Druck erhaltenen Ergebnisse konnte festgestellt werden, wie gross der durch den Druck bzw. durch die Temperatur verursachte Anteil in der Auslaugung ist. Die Abbildung zeigt auch die Korrektur des Diagramms.

5. Zur Feststellung eventueller Änderungen in der Struktur wurden Röntgenaufnahmen des behandelten und unbehandelten Emails hergestellt.

Abb.6. Röntgenaufnahme 1.Unbehandelt

2.-3. Behandelt.

Mit der gewöhnlichen Debye Kamera erhaltene Aufnahmen zeigten eine durchaus glasartige Struktur mit unscharfen, diffusen Linien. Dann wurden Aufnahmen mit einer Guinier Kamera hergestellt. Damit haben wir einige wohl definierten Linien erhalten. Davon konnten wir feststellen, dass das Chromoxyd Pigment teilweise im kristallinen Zustand bleibt. Diese Tatsache erklärt warum das Pigment mit Salzsäure in ziemlich beträchtlichem Masse ausgelaugt wurde. Die Aufnahme der auf verschiedene Weise behandelten Emails zeigen keine strukturelle Änderung. Die glasartige Struktur wird also durch die Behandlung mit Säure nicht beeinflusst.

6. Die Feststellung der Qualität der herausgelösten Ionen wurde erst auf indirektem Wege durch Untersuchung der Benetzbarkeit vorgenommen. Dabei verglichen wir die Benetzbarkeit der unbehandelten Emails mit dem bei Raumtemperatur unter Luftdruck behandelten bzw. mit der unter normalem Druck mit siedender Lösung behandelten Überzügen. Die Benetzbarkeit wurde auf Grund der Tropfenausbreitung nach Vorbehandlung mit Seiflösung bestimmt. Reine Silikatglasoberflächen besitzen nämlich negativen Charakter, d.h. also dass ihre Benetzbarkeit durch Seiflösung nicht verändert wird. Je grösser die Zahl der mehrwertigen positiven Ionen auf der Oberfläche ist, umso mehr positiven Charakter erhält die Oberfläche d.h. also dass die Fettsäure-Anionen der Seife festhalten wird, wodurch sie jedoch hydrophoben Charakter erhält, der umso ausgeprägter ist, je grösser die Zahl der positiven Ladungen war. Zur Untersuchung der Benetzbarkeit verwendeten wir destilliertes Wasser.

Zwischen Radius und Volumen des Tropfens besteht der folgende Zusammenhang : $r = kv^n$ bzw. $\log r = \log k + n \log v$.
Darin bedeutet r den Radius des Tropfens, v das Volumen, während k und n Konstanten sind. Je grösser k und kleiner n ist, umso stärker wird die Oberfläche durch die Flüssigkeit benetzt.

Nach den erhaltenen Ergebnissen ist der Wert von n sowohl beim unbehandelten als auch bei den nach verschiedenen Verfahren behandelten Emailüberzügen nahezu gleich, während der Wert von k zunimmt, unabhängig davon, ob die Auslaugung unter erhöhtem Druck bei Raumtemperatur oder unter normalem Druck bei Siedetemperatur durchgeführt wurde, d.h. also dass die Benetzbarkeit auf Wirkung der Salzsäure zunimmt. Hieraus folgt, dass durch die Salzsäure in erster Linie die mehrwertigen positiven Ionen aus der Emailoberfläche ausgelaugt werden, das bedeutet, dass die Oberfläche auf Wirkung der Behandlung einen elektronegativeren Charakter erhält, bzw. mit Kieselsäure angereichert wird.

7. Die Untersuchung der Qualität der ausgelaugten Ionen wurde - unter ähnlichen Bedingungen, wie bei den Benetzungsproben und zur Kontrolle der Ergebnisse dieser Untersuchungen - auch spektroskopisch durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III. zusammengefasst.

Die spektroskopische Analyse der herausgelösten Ionen hat die auf Grund der Ergebnisse der Benetzungsproben gezogenen Schlussfolgerungen voll bestätigt und gleichzeitig auch gezeigt, dass es in der flüssigen Phase keinen qualitativen sondern lediglich einen quantitativen Unterschied zwischen der unter erhöhtem Druck bei Raumtemperatur und unter normalem Druck bei Siedetemperatur vor sich gehenden Auslaugung gibt.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Alkaliionen wider Erwarten nur in geringer Menge in Lösung

gehen, wobei das gleiche auch für das Silizium gilt. In grösster Menge erscheinen unter den ausgelaugten Ionen das Kalzium, Aluminium, Chrom und Eisen. Das Eisen ist zwar keine Komponente des Emails, jedoch besteht während der Herstellung reichlich Gelegenheit zur Verunreinigung mit Eisen, daher sollen aus dieser Erscheinung- obzwar eine genauere Untersuchung der Frage eingeleitet wurde - vorerst noch keine sonstigen Rückschlüsse gezogen werden. Interessant ist auch das Auftreten des ungemein schwerlöslichen Titan und Zirkon in der Lösung.

B e m e r k u n g e n

Die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse lässt vieles zu wünschen übrig. Die Probekörper sind nämlich in ihrer Zusammensetzung analytisch nicht genau definiert sondern weisen die gleichen Schwankungen auf wie die einzelnen Produktionsserien. Wenn die Probekörper nicht gleichzeitig aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellt werden oder wenn schwefelhaltige Rauchgase in den Innenraum des Brennofens gelangen, so können in der Wirkung eines einzigen Reagents wesentliche Unterschiede festgestellt werden. Bei den mit solchen Methoden durchgeführten Untersuchungen muss also immer darauf geachtet werden, dass die zu einer Versuchsserie verwendeten Probekörper obz. ihre Emailüberzüge immer aus dem gleichen Gemenge hergestellt und auch gleichzeitig gebrannt werden. Ist dies nicht möglich, z.B. bei langdauernden oder eine grosse Zahl von Probeschalen erfordernden Versuchen - so muss mit einer genügend hohen Zahl von Parallelmessungen gearbeitet werden, aus der bereits ein realer Durchschnittswert berechnet werden kann. Hierzu sind nach unseren Erfahrungen mindestens 10 - 12 Parallelversuche notwendig.

Die bisher erwähnten Ergebnisse sind die Produkte der ersten Phase einer längere Zeit beanspruchenden Forschungsarbeit. Trotzdem möchten wir hoffen, dass dieser Bericht

den Interessenten einige wertvollen Angaben über die chemische Widerstandsfähigkeit säurefester Emails liefert und auf dem Gebiete der Vereinfachung und Vervollkommnung der Laboruntersuchungen weitere brauchbare Gedanken aufwirft.

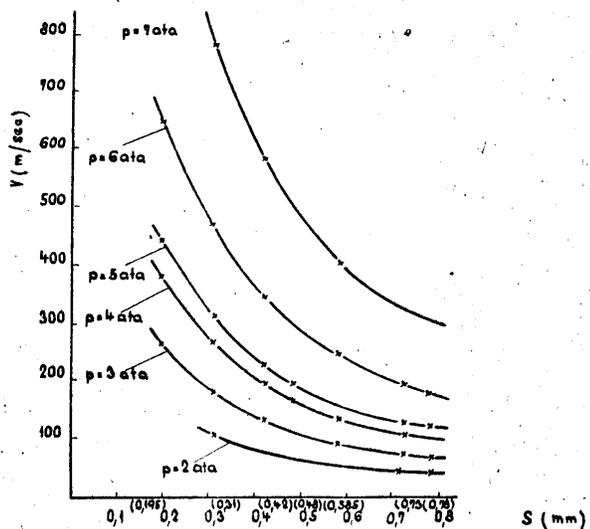


Abb. 2. Die Änderung der Luftgeschwindigkeit als Funktion der Größe des Luftspaltes

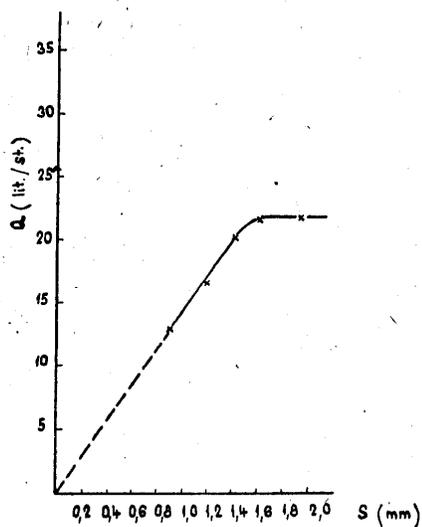
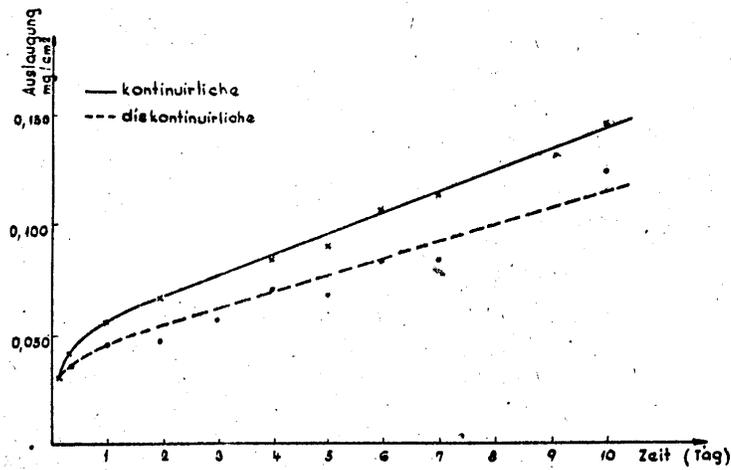


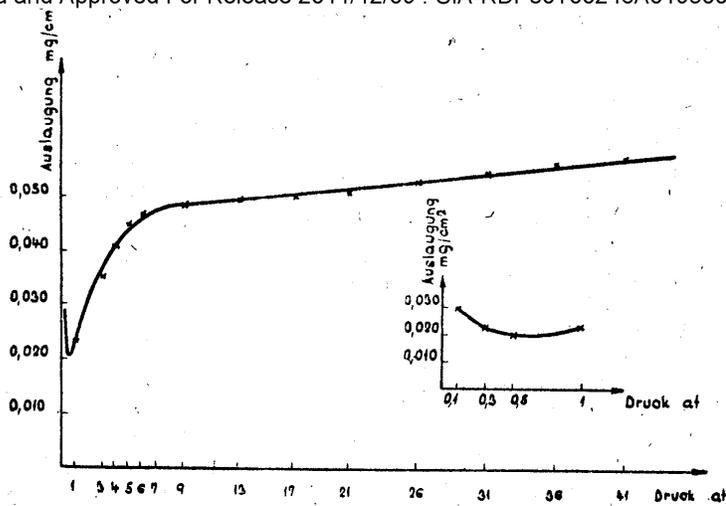
Abb. 3. Die Änderung der Stoffmenge als Funktion der Spaltweite



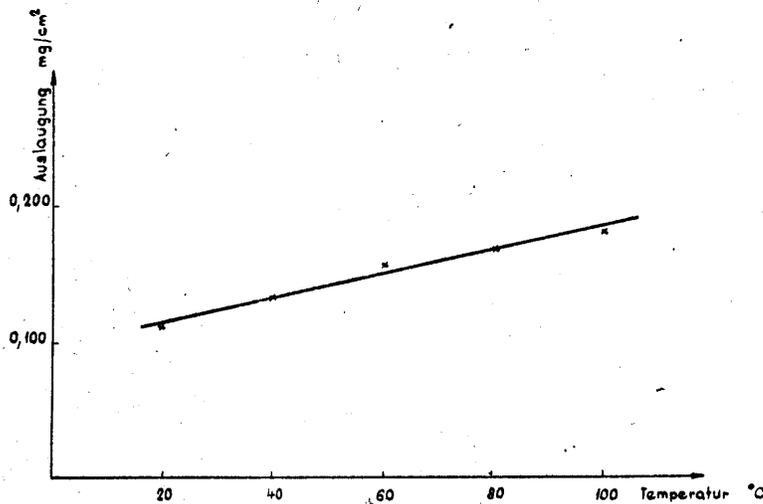
1. Zeit-Auslaugung Diagram

| Zeit Tag | Auslaugung mg/cm ² | Abtragungswert mm/Jahr |
|-------------|----------------------------------|---------------------------|
| 1/6 | 0,031 | 0,250 |
| 1/3 | 0,047 | 0,189 |
| 1 | 0,056 | 0,075 |
| 2 | 0,066 | 0,044 |
| 3 | 0,067 | 0,030 |
| 4 | 0,084 | 0,028 |
| 5 | 0,090 | 0,024 |
| 6 | 0,106 | 0,023 |
| 7 | 0,113 | 0,022 |
| 10 | 0,143 | 0,019 |
| berechnet | | 0,012 |

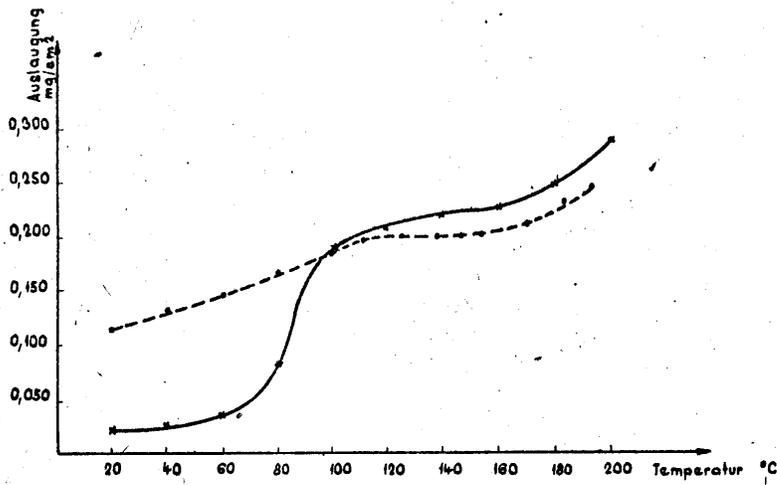
I. Abtragungswerte auf Grund der verschiedenen
Auslaugungszeiten



3. Einwirkung des Druckes



4. Rühreffekt Rühren ~ 100 U/Min.



5. Einwirkung der Temperatur in geschlossenem Raume

| Probestück | k | n |
|--------------------------------|------|------|
| unbehandelt | 1,27 | 0,41 |
| | 1,29 | 0,37 |
| | 1,29 | 0,42 |
| unter 15 at Druck behandelt | 1,92 | 0,38 |
| | 1,93 | 0,42 |
| | 1,90 | 0,39 |
| mit siedender HCl behandelt | 1,80 | 0,40 |
| | 1,77 | 0,37 |
| | 1,81 | 0,40 |

II. Benetzungsproben

55

III. Spektroskopische, qualitative Prüfung der ausgelaugten Lanen

Reagent: 200ml 20% HCl, 5 Stunden

| Zusammensetzung des Emaille | | Ion | Unter 16ml mit siedender HCl | |
|--------------------------------|---------|-----|---------------------------------|------------------|
| Bestandteile | % | | Druck behandelt | HCl behandelt |
| SiO ₂ | 50-60 | Si | < ((Sp)) | Sp ((Sp)) |
| Na ₂ O | 10-20 | Na | ((Sp)) | Sp |
| CaO | max 10 | Ca | ((Sp)) | Sp + |
| K ₂ O | " 10 | K | - | - |
| Al ₂ O ₃ | " 10 | Al | < ((Sp)) | > Sp |
| B ₂ O ₃ | " 5 | B | - | - |
| TiO ₂ | " 10 | Ti | - | Sp Sp |
| ZrO ₂ | " 10 | Zr | - | ((Sp)) Sp |
| Cr ₂ O ₃ | Pigment | Cr | - | (+) |
| | | Fe | ((Sp)) | (+) |
| | | Mg | ((Sp)) | Sp > Sp |
| | | Ba | - | ((Sp)) ((Sp)) |

Symbole

- ((Sp)) < 0,001%
- (Sp) ~ 0,001%
- Sp > 0,001%
- (+) ~ 0,1%
- + > 0,1%

KORROSIONSFESTE FORMTEILE UND BESCHICHTUNGEN
AUS GLASFASERVERSTÄRKTEN KUNSTSTOFFEN.

Ingenieur Horst Zesch
Firma Aust & Schüttler u.Co., Werk Ratingen
Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland

Unter den heute in allen Zweigen der Industrie und des Handwerks angewandten Werkstoffen haben innerhalb weniger Jahre die zunächst kaum beachteten Kunststoffe eine führende Stellung erlangt. Täglich werden diesen neue Einsatzgebiete erschlossen und vorläufig ist nicht zu erwarten, dass diese stürmische Aufwärtsentwicklung in ruhigere und normale Bahnen übergeht.

Das erfolgreiche Vordringen der Kunststoffe war nur durch die Schaffung rationeller Anwendungsverfahren und einwandfrei arbeitender Maschinen und Geräte möglich. Unter den Duroplasten besitzen Phenolharze, als älteste Gruppe der Kunstharze überhaupt, ferner Melamin und Harnstoffharze usw. in Form von Pressmassen seit Jahrzehnten grosse Bedeutung in der Elektrotechnik, im Maschinen- und Apparatebau sowie bei der Herstellung von Gebrauchsgegenständen aller Art. Die ebenfalls zu den Duroplasten zählenden ungesättigten Polyesterharze sind verhältnismässig jung. Sie wurden nach 1930 entwickelt und erlangten erst Bedeutung, nachdem man sie als Laminierharze für Faserstoffe, insbesondere Matten und Gewebe aus Glasseide, verwendete.

Diese neuen Werkstoffe wurden zunächst mit Zurückhaltung aufgenommen, bis zu Beginn des letzten Krieges die Rüstungsindustrie erkannte, dass sich hier ein Material anbot, das hinsichtlich der Festigkeitswerte, der Korrosionsbeständigkeit und der unbegrenzten Formgestaltung der herstellbaren Teile anderen Materialien weit überlegen war.

Der Gesamtverbrauch glasfaserverstärkter Polyesterharze stieg in den USA sprunghaft an. Er betrug bereits im Jahre 1956 64.000 t, um bis 1961 auf 123.000 t anzuwachsen. Man schätzt ihn für 1965 auf weit über 200.000 t ein.

Neben der Verbesserung der Harz- und Glasseidenerzeugnisse als Armierungsmaterial trug besonders die Vervollkommnung der Anwendungstechnologie zu dieser Aufwärtsentwicklung bei. Zunächst war diese allein auf die sog. Handauflegemethode angewiesen, bei der Matten oder Gewebe aus Glasseide als Armierungsmaterial verwendet wurden. Diese Methode erforderte einen sehr hohen manuellen Arbeitsaufwand und besitzt verschiedene technische Nachteile, deren grösster darin besteht, dass bei gewölbten Werkstücken zugeschnittene Faserstoff-Segmente aneinandergesetzt werden müssen. Dabei ist der Verband der Fasern unter erheblicher Minderung der Festigkeitswerte an den Nahtstellen unterbrochen. Die unvermeidbaren Materialverluste beim Zuschnitt der Faser-Segmente steigern die für Matten und Gewebe ohnehin bereits verhältnismässig hohen Materialkosten der Armierung.

Das später entwickelte Vorformverfahren gestattet es, unter Verwendung vorgeformter Glasfaser-Vorformlinge die Lohn- und Materialkosten erheblich zu senken. Durch völlige, an keiner Stelle unterbrochene Verflechtung der armierenden Glasfasern wird ein Optimum an Festigkeit erreicht, das noch dadurch gesteigert wird, dass sich im Wege des zur Verdichtung des Faser-Harz-Laminates dienende Pressverfahrens ein hoher Fasergehalt der Formteile erreichen lässt. Infolge der beträchtlichen Anschaffungskosten der Einrichtung, die aus

einer Vorformanlage, einer Hydraulischen Presse und den sehr kostspieligen Presswerkzeugen aus Stahl besteht, kann dieses Verfahren jedoch nur bei der Herstellung kleinerer Teile in sehr grossen Stückzahlen wirtschaftlich und lohnend sein.

Das neuerdings verschiedentlich angewandte Kaltpressverfahren verzichtet auf die teuren Presswerkzeuge und sieht solche aus faserverstärkten Epoxy- oder Polyesterharzen vor. Die bisherigen Ergebnisse sind ermutigend und es ist möglich, dass dieses Verfahren grösste Bedeutung erlangt. Dies besonders dann, wenn es sich um grosse Werkstücke handelt und wenn das erforderliche Faser-Harzgemisch im Wege des M.A.S.-Spritzverfahrens auf die Formen aufgetragen wird.

Die Produktion grosser Werkstücke, oder die Beschichtung grosser Flächen konnte rationell und technisch einwandfrei erst nach der Entwicklung des Faser-Harz-Spritzverfahrens durchgeführt werden. Diese in Europa als M.A.S.-Verfahren bekannt gewordene Methode besteht darin, dass zwei oder mehr erst nach ihrer Vermischung bei Raumtemperatur härtende Harzkomponenten und geschnittene Glasfasern in beliebig regelbaren Mengen für sich versprüht und in der Luft zu einer einheitlichen Mischkomposition vereinigt werden. Für die Anwendung des Verfahrens wurden besondere Faser-Harz-Spritzanlagen und zum Aufbringen einer faserfreien Feinschicht bei der Herstellung von Formteilen Mehrkomponenten-Kunstharz-Spritzgeräte entwickelt.

Die Spritzanlage für die Herstellung von Formteilen wird in drei Grössen gebaut, und zwar die Typen SP 6, SP A 2 und SP A 3, und für korrosions- und wasserfeste Beschichtungen in der chemischen Industrie und in der Bautechnik sind zwei Spezialtypen entwickelt worden, und zwar Type BK 4 und BK 5, die den dort bestehenden rauen Betriebsbedingungen angepasst wurden. Die nachfolgenden Bilder zeigen diese M.A.S.-Spritzanlagen.

Um beim Aufsprühen einer Faserfreien Feinschicht durch Auswechseln der Harzbehälter nicht Zeit zu verlieren und das Verspritzen des Faser-Harzgemisches nicht zu unterbrechen, sind zwei Mehrkomponenten-Kunstharz-Spritzanlagen entwickelt worden. Diese Anlage ist mit zwei Harzbehältern von je 20 kg Fassungsvermögen versehen und die kleinere Type GS 4 wird mit Behältern geliefert, die je nach Wunsch 2 bzw. 5 kg harzgemisch aufnehmen können.

In den letzten Jahren wurden neben den gebräuchlichen Standardtypen Polyesterharze entwickelt, die sich durch spezifische Eigenschaften hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen Lösungsmittel, Säuren und Alkalien, durch eine hohe Wärmefestigkeit und durch Schwerentflammbarkeit auszeichnen. Dies führte dazu, dass mit deren Hilfe heute in grossem Umfange Formteile für die chemische Industrie hergestellt werden. Die Möglichkeit, mit Hilfe des Spritzverfahrens Faser-Harzbeschichtungen auch auf Beton, Stahl usw. aufzubringen, hat in der gesamten Bautechnik und ebenfalls in der chemischen Industrie einen weiteren starken Einsatz solcher Kunststoff-Kompositionen herbeigeführt.

Unter Verzicht auf teure und schwer zu verarbeitende metallische Werkstoffe, z.B. rostfreie Stähle, können in vielen Fällen einfache geschweisste oder gepresste Stahlblechbehälter verwendet werden, die mit einem Faser-Harzgemisch beschichtet sind. Das folgende Bild zeigt die Beschichtung von Muldenkippern für den Transport stark aggressiver Materialien in einem grossen Chemie-Werk.

Während früher diese Kipper unter hohen Material- und Lohnkosten mit Folien ausgekleidet wurden, erfolgt jetzt, unter Aufwand eines Bruchteiles der Kosten für Arbeitslohn und Material, die Spritzbeschichtung mit einem faserverstärkten Polyesterharz. Das zunächst in Form eines lockeren, mit Harz getränkten Faserflausches aufgespritzte Laminat wird von Hand und mit Hilfe von Walzen, die mit Lammfell oder einem Kunststoffplüsches überzogen sind, geglättet. Bewährt haben sich

ferner Rollen aus Leichtmetall, die mit dicht aneinanderliegenden Nuten versehen sind.

Die Beschichtung von Stahlblech setzt voraus, dass der Untergrund völlig sauber und von der Walzhaut befreit wird. Es ist daher zweckmässig, die zu beschichtenden Flächen durch Sandstrahlung zu säubern und eine gute Haftfläche zu schaffen.

In der galvanischen Industrie haben sich aufgespritzte Faser-Harzbeschichtungen, die auf Beton oder Stahlblech aufgebracht wurden, sehr gut bewährt. Das folgende Bild zeigt einen innenbeschichtenden Stahlblechbehälter, der seit zwei Jahren ununterbrochen in einem galvanischen Betrieb eingesetzt wird.

Das Haftvermögen aufgespritzter Faser-Harzschichten auf Beton ist hervorragend. ZerreiBversuche zeigten, dass die Kunststoffschichten nicht an der Haftfläche abrissen, sondern dass stets ein Bruch tief im Beton stattfand. In Japan wurde diese grosse galvanische Anlage aus Stahlbeton in Kammerbauweise errichtet. Die einzelnen Kammern für die Aufnahme der galvanischen Bäder wurden mit einer M.A.S.-Anlage beschichtet.

Da faserarmierte Polyesterharz-Schichten eine ausserordentlich gute Abriebfestigkeit besitzen, haben sie sich auch bei der Auskleidung von Rührwerken bewährt. Sie sehen hier die Auskleidung einer aus Beton hergestellten Bütte in einer Papierfabrik.

In einem grossen Chemiewerk wurde ein Abwasserkanal, der wechselnd stark saure und stark alkalische Abwasser mit Temperaturen bis zu 60°C führt, beschichtet. Im unteren Teil wurde dem Harzgemisch Korund als Füllstoff zugesetzt, im oberen Teil Kristallquarzmehl, um die Abriebfestigkeit noch weiter zu erhöhen. Für die Lagerung von Treibstoffen in unterirdischen Stahlbetonbehältern wurden diese mit bestem Erfolg mit einer Kunststoffschicht versehen.

Behälter für die Lagerung von Chemikalien sowie zum Gebrauch in Gerbereien, Färbereien, in der Konserven- und Getränkeindustrie werden zunehmend aus faserverstärkten Kunststoffen hergestellt.

Vielfach werden solche Behälter dünnwandig ausgeführt und als Innenschale in Betonbehälter eingesetzt. Einen solchen Einsatz zeigt das nachfolgende Bild.

Die bisher aus Holz oder Blech hergestellten Deckel für Futtersilos besitzen infolge der Wittereinwirkung nur geringe Haltbarkeit. Sie werden jetzt aus faserverstärkten Polyesterharzen gespritzt und sind unverwüstlich. Einen solchen Silodeckel zeigt das folgende Bild.

Es ist im Rahmen dieser zeitbegrenzten Ausführungen leider nicht möglich, auf den Einsatz im Wege des Spritzverfahrens hergestellter Formteile und Beschichtungen in der chemischen Industrie und in der Bautechnik erschöpfend einzugehen. Auf die Verwendung solcher Werkstoffe im gesamten Fahrzeugbau, im Maschinenbau, sowie im Boots- und Schiffsbau kann hier nur verwiesen werden. Ich bin gern bereit, schriftlich auf alle diese Gebiete und Möglichkeiten einzugehen, wenn Sie mir entsprechende Angaben machen. Für Ihre Aufmerksamkeit sage ich Ihnen meinen besonderen Dank.